

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 4 月 8 日 (08.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/029033 A1(51) 国際特許分類⁷: C07D 309/30, A61K
7/46, C11B 9/00, A23L 1/226, 2/00歌山市 湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社 研究所内
Wakayama (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012341

(74) 代理人: 細田 芳徳 (HOSODA, Yoshinori); 〒540-6591
大阪府 大阪市 中央区 大手前一丁目 7 番 3 1 号 OMM
ビル 5 階 私書箱 2 6 号 細田国際特許事務所内 Osaka
(JP).

(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 26 日 (26.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

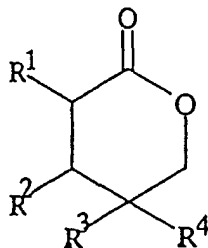
(30) 優先権データ:
特願 2002-282675 2002 年 9 月 27 日 (27.09.2002) JP
特願 2002-308952
2002 年 10 月 23 日 (23.10.2002) JP
特願 2003-323125 2003 年 9 月 16 日 (16.09.2003) JP(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株
式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8210 東
京都 中央区 日本橋茅場町一丁目 1 4 番 1 0 号 Tokyo
(JP).

(72) 発明者; および

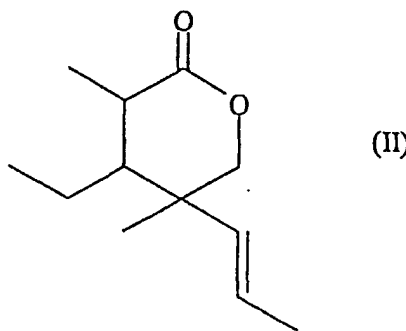
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 作弥
(TANAKA, Sakuya) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県
和歌山市 湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社 研究所
内 Wakayama (JP). 福田 和之 (FUKUDA, Kazuyuki)
[JP/JP]; 〒131-8501 東京都 墨田区 文花 2-1-3
花王株式会社 研究所内 Tokyo (JP). 麻田 貴広
(ASADA, Takahiro) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県 和(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).添付公開書類:
— 国際調査報告書2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: VALEROLACTONE COMPOUNDS AND PERFUME COMPOSITION

(54) 発明の名称: バレロラクトン化合物及び香料組成物



(I)



(II)

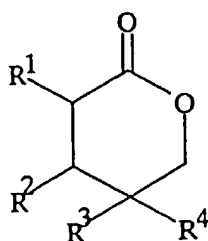
(57) Abstract: A valerolactone compound represented by the formula (I): (I) (wherein R¹ and R² each independently represents hydrogen, methyl, or ethyl; R³ represents hydrogen or methyl; and R⁴ represents propyl, 1-propenyl, or phenyl; provided that not both of R¹ and R² are hydrogen); the valerolactone compound represented by the formula (II): (II) and a process for producing that compound; and a perfume composition containing any of the valerolactone compounds.

[続葉有]



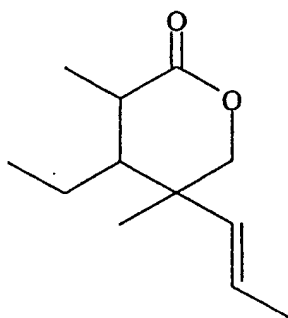
(57) 要約:

式(I):



(I)

(R¹ 及び R² はそれぞれ独立して水素原子、メチル基又はエチル基、R³ は水素原子又はメチル基、R⁴ はプロピル基、1-プロペニル基又はフェニル基を示す。R¹ 及び R² が同時に水素原子である場合を除く) で表されるバレロラクトン化合物、式(II):



(II)

で表されるバレロラクトン化合物及びその製造法、並びに前記バレロラクトン化合物を含有する香料組成物。

明細書

バレロラクトン化合物及び香料組成物

技術分野

本発明は、バレロラクトン化合物及びその製造法、並びにバレロラクトン化合物を含有する香料組成物に関する。

背景技術

サンダルウッド（和名：白檀）は、インド東部を主な生産地とし、高貴な特有の香気を持つことから、東洋では仏像や様々な工芸用彫刻品材料として珍重されている。その芯材と根から水蒸気蒸留により得られる精油は、香料として古くから使用されている。このサンダルウッドオイルは、ソフトで甘いウッディ香とバルサミックな香気を有し、持続性が高いのが特徴であり、オリエンタルタイプの調合香料、香水、化粧品、石鹸、線香等に幅広く用いられている（例えば、中島基貴編著「香料と調香の基礎知識」、産業図書（株）、初版第3刷（2000年）、p. 322-323参照）。

しかし、近年の環境保護に対する意識の高まりと、水害対策としての森林保護の強化に伴い、天然木材の過度の伐採が抑制される傾向にある。サンダルウッドも産地国の政府により伐採量が制限され、サンダルウッドオイルの供給不足と価格高騰が香料産業において問題となっている。

そのため、サンダルウッドオイルの代用として、2-メチル-4-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-2-ブテン-1-オール、2-エチル-4-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-2-ブテン-1-オール、3-メチル-5-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-ペンタン-2-オール、イソカンフィルシクロヘ

キサノール等のサンダルウッド系合成香料が用いられている。しかし、これらのサンダルウッド系合成香料は、天然サンダルウッド特有のソフトで甘い香りが不足しているため、天然サンダルウッドの香りを十分に再現することが困難である。

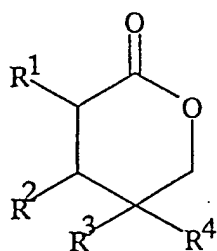
一般的には、香料組成物の甘い香りを補う香料として、エステル類、ラクトン類、フラノン類、バニリン等がある。中でもラクトン類、例えば、 γ -ペンチル- γ -ブチロラクトン（別名 γ -ノナラクトン）や δ -ペンチル- δ -バレロラクトン（別名 δ -デカラクトン）は、ココナッツ様でミルク様の甘さを持つため、食品的な甘さを出す効果がある。 γ -エチル- γ -1-ブテニル- δ -バレロラクトン（例えば、特開昭53-84975号公報参照）は、コストス様のラクトン、飽和の γ -エチル- γ -ブチル- δ -バレロラクトン（例えば、PFW 社製、商品名：COSTAULON）は、コストス様でウッディ様のラクトンとされている。

また、香料として使用しうるラクトン化合物として、4-シクロヘキシルペンタノリド（例えば、特公昭62-5123号公報参照）や α -アルキル- β -アルキル- δ -アルキル- δ -バレロラクトンが知られている（例えば、米国特許第3,380,457号明細書参照）。

このように、前記ラクトン類の多くは、ウッディ香がないのでサンダルウッド系合成香料に直接加えても調和が悪く、むしろ食品的な甘さが天然サンダルウッドらしさを損なうものである。また、ラクトン類の中でウッディ香を持つものは、コストス様の匂いが強すぎるとともに、甘さが不十分であるため、これをサンダルウッド系合成香料に加えても天然サンダルウッドらしい甘さを補うことはできない。すなわち、従来、天然サンダルウッド特有のソフトで甘いウッディ香とバルサミックな香気を持つ香料組成物を人工的に得ることができなかった。

発明の開示

本発明は、式(I):



(I)

(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して水素原子、メチル基又はエチル基を示し、 R^1 及び R^2 が同時に水素原子である場合を除く。 R^3 は水素原子又はメチル基、 R^4 はプロピル基、1-プロペニル基又はフェニル基を示す)で表されるバレロラクトン化合物に関する。

発明の詳細な説明

本発明は、更に詳しくは、ウッディ香とトンカ豆を想起させるクマリン様の甘さを持つラクトンの香気を発し、残香性に優れるバレロラクトン化合物、及び前記バレロラクトン化合物を香料組成物に配合することにより、天然サンダルウッドの特徴を発現させることができる香料組成物に関する。

本発明者らは、後述する式(I)で表されるバレロラクトン化合物が、それ自体ではウッディ香とクマリン様の甘い香りを併せ持つ特有の香気を発し、前記香気はウッディ香と調和がとれた甘い香りをもたらすことが可能であること、特に、サンダルウッド系合成香料と組み合わせる場合には、合成品には不十分であった天然サンダルウッドの特徴を容易に発現させることが可能であることを見出した。

また、本発明の式(II)で表されるバレロラクトン化合物は、プロパナールに塩基を作用させた後、得られた反応溶液を酸で処理することにより、製造することが可能である。また、本発明の式(II)で表されるバレロラクトン化合物は、2-メチル-2-ペンテナールに塩基を作用させた後、得られた反応溶液を酸で処理することにより、製造することが可能である。

本発明は、式(I) で表されるバレロラクトン化合物を組成物に含有させることにより、ウッディ香と調和のとれた甘い香りを有する香料組成物を提供することを可能にした。更に本発明は、かかる香料組成物を家庭用製品、化粧品製品、環境衛生製品、飲料及び食品に含有させることにより、これらの製品に、より天然のサンダルウッドに近いウッディ香にマッチした甘い香りを付与することを可能にした。

本発明に係るバレロラクトン化合物は、

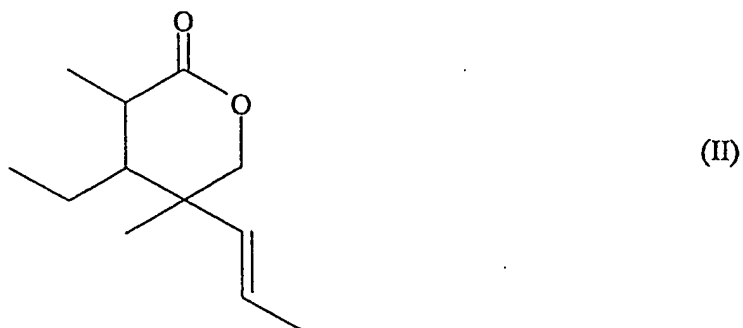
(1) 式(I):



(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して水素原子、メチル基又はエチル基を示し、 R^1 及び R^2 が同時に水素原子である場合を除く。 R^3 は水素原子又はメチル基、 R^4 はプロピル基、1-プロペニル基又はフェニル基を示す)

で表されるバレロラクトン化合物である。

(2) また、本発明に係るバレロラクトン化合物は、式(II):



で表されるバレロラクトン化合物である。

(3) 本発明に係るバレロラクトン化合物は、プロパナールに塩基を作用させた後

、得られた反応溶液を酸で処理することによって得られた式(II)で表されるバレロラクトン化合物である。

(4) 本発明に係るバレロラクトン化合物の製造法は、プロパナールに塩基を作用させた後、得られた反応溶液を酸で処理する、式(II)で表されるバレロラクトン化合物の製造法である。

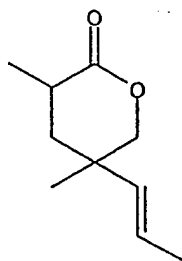
(5) 本発明に係る製造法は、2-メチル-2-ペンテナールに塩基を作用させた後、得られた反応溶液を酸で処理する、式(II)で表されるバレロラクトン化合物の製造法である。

(6) 本発明に係る香料組成物は、式(I)で表されるバレロラクトン化合物を含有する香料組成物である。

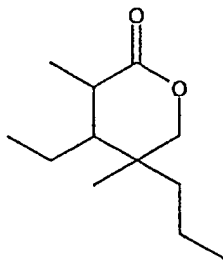
(7) 本発明に係る香料組成物は、式(II)で表されるバレロラクトン化合物を含有する香料組成物である。

(8) 本発明に係る香料組成物は、前記(3)記載のバレロラクトン化合物を含有する香料組成物である。

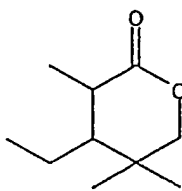
(9) 更に、本発明に係る香料組成物は、以下の式(III)～式(VII)で表される化合物：



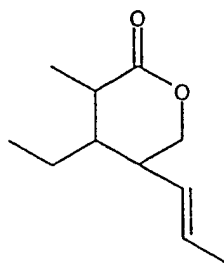
(III)



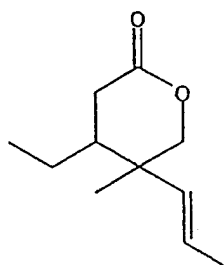
(IV)



(V)



(VI)



(VII)

からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の化合物を含む香料組成物である。

(10)更に、本発明に係る香料組成物は、前記式(III)～式(VII)で表される化合物からなる群より選ばれた 2 種以上の化合物を含む前記(6)～(8)記載の香料組

成物である。

(11)更に、カンフォレナール類を主原料とする香料を含む前記(6)～(8)いずれか記載の香料組成物である。

(12)更に、本発明に係る香料組成物は、成分(A)：2-エチル-4-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-2-ブテン-1-オール、3-メチル-5-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-ペンタン-2-オール、2-メチル-4-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-ブタノール、3, 3-ジメチル-5-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-4-ペンテン-2-オール、3-メチル-5-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-4-ペンテン-2-オール、2-メチル-4-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-2-ブテン-1-オール及びこれらの光学異性体からなる群より選ばれた1種又は2種以上の化合物を含む前記(6)～(8)いずれか記載の香料組成物である。

本発明は、

- (13)前記(6)～(12)いずれか記載の香料組成物を含有する家庭用製品、
 - (14)前記(6)～(12)いずれか記載の香料組成物を含有する香粧品製品、
 - (15)前記(6)～(12)いずれか記載の香料組成物を含有する環境衛生製品、
 - (16)前記(6)～(12)いずれか記載の香料組成物を含有する飲料、並びに
 - (17)前記(6)～(12)いずれか記載の香料組成物を含有する食品
- である。

図面の簡単な説明

図1は、 α -メチル- γ -メチル- γ -1-プロペニルバレロラクトンの¹H-NMR(400MHz)チャートである。

図2は、 α -メチル- γ -メチル- γ -1-プロペニルバレロラクトンの赤外

吸収スペクトルの測定結果を示すグラフである。

図3は、 β -エチル- γ -メチル- γ -1-プロペニルバレロラクトンの $^1\text{H-NMR}$ (400MHz)チャートである。

図4は、 β -エチル- γ -メチル- γ -1-プロペニルバレロラクトンの赤外吸収スペクトルの測定結果を示すグラフである。

図5は、 α -メチル- β -エチル- γ -メチル- γ -フェニルバレロラクトンの $^1\text{H-NMR}$ (400MHz)チャートである。

図6は、 α -メチル- β -エチル- γ -メチル- γ -フェニルバレロラクトンの赤外吸収スペクトルの測定結果を示すグラフである。

図7は、本発明の実施例4で得られた α -メチル- β -エチル- γ -メチル- γ -1-プロペニル- δ -バレロラクトンの赤外吸収スペクトルの測定結果を示すグラフである。

図8は、本発明の実施例4で得られた α -メチル- β -エチル- γ -メチル- γ -1-プロペニル- δ -バレロラクトンの $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)の測定結果を示すグラフである。

図9は、 α -メチル- β -エチル- γ -メチル- γ -プロピル- δ -バレロラクトンの $^1\text{H-NMR}$ (400MHz)チャートである。

図10は、 α -メチル- β -エチル- γ -メチル- γ -プロピル- δ -バレロラクトンの赤外吸収スペクトルの測定結果を示すグラフである。

本発明のバレロラクトン化合物は、式(I)で表されるものであり、香料物質として有用な甘い香りを有している。

式(I)で表されるバレロラクトン化合物の中では、式(II)で表される α -メチル- β -エチル- γ -メチル- γ -1-プロペニル- δ -バレロラクトンは、それ自身がウッディ香とトンカ豆を想起させるクマリン様の甘い香りを併せ持ち、ウッディ系香料と調和しやすいため、特に好ましい。すなわち、式(II)で表され

るバレロラクトン化合物とウッディ系香料とを組み合わせることで香料組成物を調製すると、ウッディ香との調和がとれたソフトで甘いミルク様の香りを発現させることができる。

特に、式(II)で表されるバレロラクトン化合物をサンダルウッド系合成香料と組み合わせた場合には、サンダルウッド系合成香料のウッディ香と調和し、ソフトで甘いミルク様のウッディ香とバルサミックな香気をもたらす、天然サンダルウッドの特徴を容易に発現させることができる。また、このバレロラクトン化合物は、残香性が高いという利点も有する。

また、式(I)で表されるバレロラクトン化合物は、 δ 位以外の α 位、 β 位又は γ 位にアルキル置基を持つことを特徴とする。一般的に香料として用いられるバレロラクトン類のほとんどは、 δ 位にアルキル置換基を持ち、その匂いは甘くコナッツ様であり、炭素数の増加とともにミルク様の特徴が強くなるため、匂いの性質から食品用香料への利用が多い。

一方、式(I)で表されるバレロラクトン化合物は、 δ 位にアルキル置換基を持たないにもかかわらず、 δ 位アルキル置換体と同等の甘さを持つと同時に、 δ 位置置換体にはない特有のウッディ香を併せ持つため、各種の香料、例えば、衣料用洗剤、衣料用柔軟剤等の家庭用製品、石鹸、身体洗浄剤、頭髮化粧料、化粧品、香水等の化粧品製品、或いは芳香剤、消臭剤、線香、ろうそく等の環境衛生製品等に使用される香料に調和しやすいという利点を有する。

すなわち、バレロラクトンの α 位、 β 位及び γ 位のいずれかにアルキル置換基を導入することにより、甘さとともにウッディ香、スパイス香、フローラル香等の様々な特徴を併せ持つ化合物を合成することが可能となる。更には、不飽和結合の導入により、匂いの強さを増し、香りに幅をもたらすことができる。

例えば、式(III)で表される化合物は、ウッディ香とスパイス香を併せ持ち、コストスとイリスを想起させる新規で強い匂いを有する。

式(IV)で表される化合物は、ウッディ香とフローラル香を併せ持ち、式(III)

で表される化合物と対比して柔らかい新規な匂いを有する。

式(V) で表される化合物は、セダーウッド様のウッディ香と、クマリン様の甘さを持つ匂いを有する。

式(VII) で表される化合物は、ウッディ香とグリーン香を併せ持ち、式(II)で表される化合物よりもやや弱いがサンダルウッドを想起させる新規な匂いを有する。

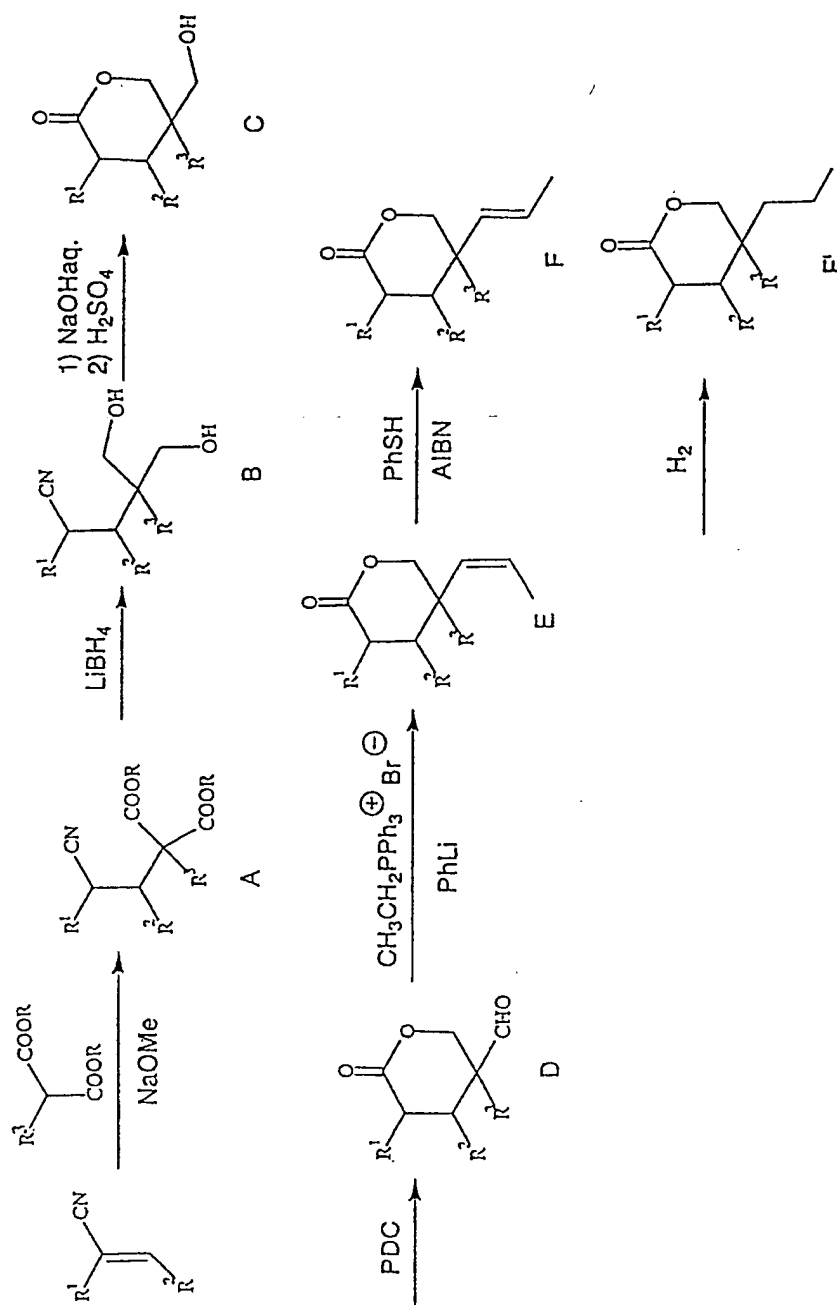
式(I) で表されるバレロラクトン化合物は、それぞれ単独で香料組成物に含有させることができることのほか、これらのバレロラクトン化合物の2種類以上を組み合わせることもできる。例えば、式(II)で表される化合物、式(III)で表される化合物、式(IV)で表される化合物、式(V) で表される化合物、式(VI)で表される化合物及び式(VII) で表される化合物からなる群より選ばれた2種以上を組み合わせることにより、ウッディ香、フローラル香、スパイス香、コスタス香の多様な香りと強さを創作することが可能であり、また、これらを単独で用いる場合よりも製品用香料に調和させやすいという利点がある。

式(V) で表される化合物は、ウッディ香とクマリン様の甘さのある新規な匂いを有する。式(V) で表される化合物と式(II)で表される化合物との組み合わせは、クマリン代替香料として用いることに特に適している。

式(I) で表されるバレロラクトン化合物は、例えば、スキーム1に示すルートで合成することができる。

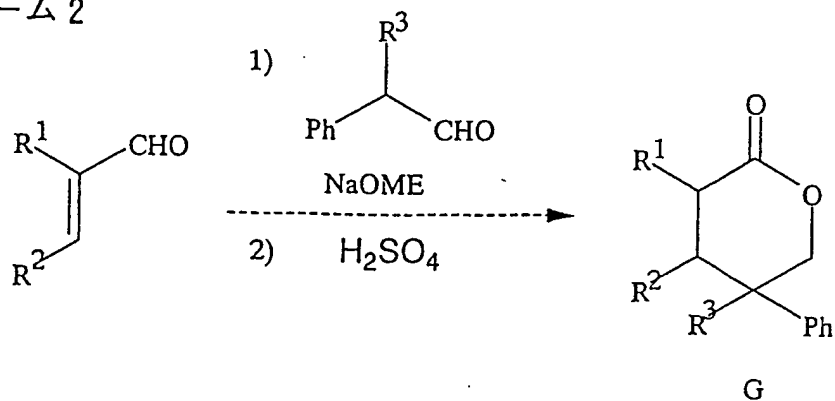
より具体的には、ナトリウムメトキシド等のアルカリの存在下で、アクリロニトリル誘導体とマロン酸エステル誘導体とのアルカリ縮合反応を行い、続いて得られた化合物Aを水素化ホウ素リチウム(LiBH_4)等のヒドリド還元試薬により化合物Bに変換することができる。その後、アルカリ条件下で(水酸化ナトリウム水溶液等)、ニトリル部分を加水分解し、硫酸等の酸により、ヒドロキシバレロラクトンCを合成することができる。ヒドロキシ基をピリジニウムジクロメイト(PDC)等の酸化剤で酸化し、アルデヒド体Dとし、wittig反応により、増炭し、

オレフィンの異性化を行い、化合物Fを合成することができる。また、 γ 位側鎖のオレフィンは、水素とパラジウム-炭素(Pd/C)等の水素添加触媒を用いることにより、容易に化合物F'を合成することができる。



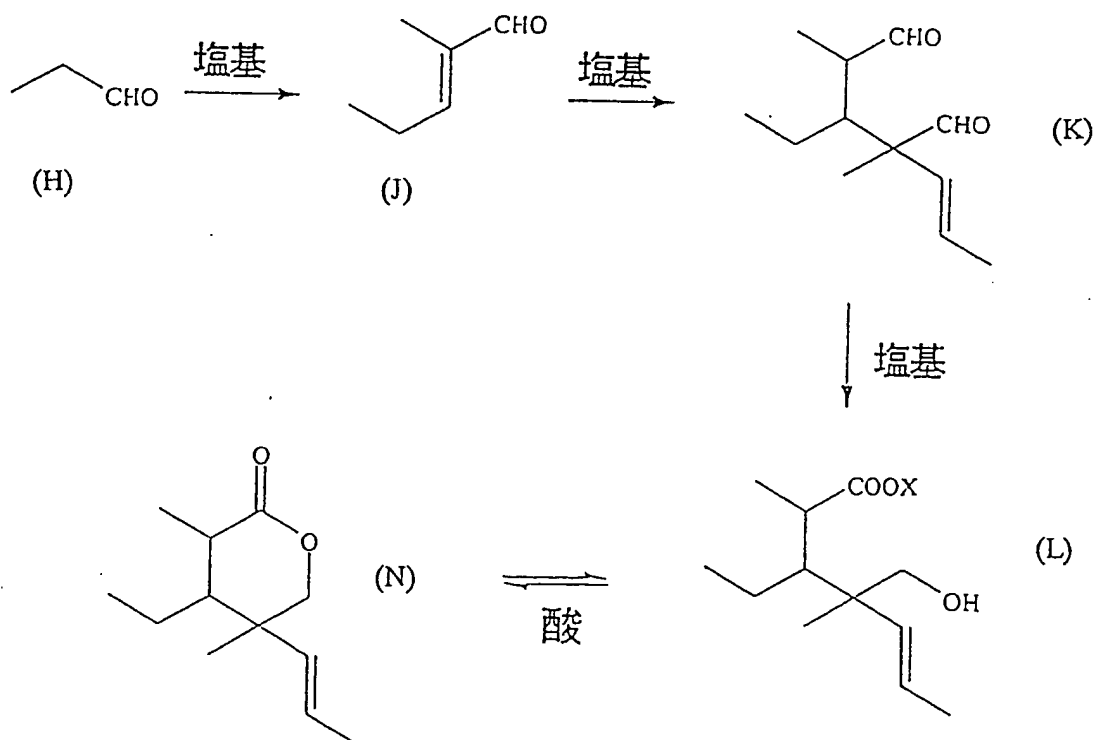
また、 R^4 がフェニル基の化合物に関しては、スキーム 2 に示すルートで合成することができる。より具体的には、アクロレイン誘導体とアルデヒドとのアルカリ縮合反応を行い、酸性化することにより、化合物 G を合成することができる。

スキーム 2



式(II)で表されるバレロラクトン化合物は、スキーム 3 :

スキーム 3



(式中、Xは、水素原子又は金属原子を示す。金属原子としては、カリウム原子、ナトリウム原子等のアルカリ金属原子、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属原子等が挙げられる。なお、金属原子がアルカリ土類金属原子である場合、式(L)で表される化合物におけるXは $X/2$ となる)

で表されるように、式(H)で表されるプロパナール又は式(J)で表される2-メチル-2-ペンテナールを出発物質として合成することができる。

より具体的には、式(H)で表されるプロパナール又は式(J)で表される2-メチル-2-ペンテナールに塩基を作用させることにより、式(K)で表される化合物及び式(L)で表される化合物が順次生成し、得られた反応溶液を酸で処理することにより、式(L)で表される化合物の-COOX基と-OH基とが反応して閉環し、式(N)で表されるバレロラクトン化合物が生成される。

まず、プロパナール又は2-メチル-2-ペンテナールに塩基を作用させる。このとき、溶媒中でプロパナール又は2-メチル-2-ペンテナールに塩基を作用させることができる。

溶媒としては、反応性を高める点から、極性溶媒が好ましく、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の炭素数1~3の低級アルコールや水が好ましい。これらの中では、水と低級アルコールとの併用が好ましい。

溶媒の量は、収率を向上させ、反応性を高める点から、プロパナール又は2-メチル-2-ペンテナール100質量部に対して、好ましくは0~1000質量部、より好ましくは50~700質量部、更に好ましくは100~500質量部である。

塩基としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、カリウムメトキシド、ナトリウムメトキシド等の炭素数1~3の低級アルコールのアルカリ金属塩等が挙げられる。これらの中では、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、カリウムメトキシド及びナトリウムメトキシドからなる群より選ばれた1種又は2種以上が好ましい。

塩基の量は、プロパナール又は2-メチル-2-ペンテナール1モルに対して、好ましくは0.001～10モル、より好ましくは0.005～5モル、更に好ましくは0.01～1モルである。

プロパナール又は2-メチル-2-ペンテナールに塩基を作用させる方法としては、プロパナール又は2-ペンテナールと塩基とを混合する方法、例えば、あらかじめ塩基を溶媒に溶解させておき、その溶液にプロパナール又は2-メチル-2-ペンテナールを添加する方法をはじめ、プロパナール又は2-メチル-2-ペンテナールを溶媒に溶解させておき、その溶液に塩基又はその溶液を添加する方法等が挙げられる。

プロパナール又は2-メチル-2-ペンテナールに塩基を作用させる際の雰囲気には、特に限定がないが、チッ素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気であることが好ましい。プロパナール又は2-メチル-2-ペンテナールに塩基を作用させる際の温度には、特に限定がない。通常、かかる温度は、20～60℃であればよい。

プロパナール又は2-メチル-2-ペンテナールに塩基を作用させたときの終点は、例えば、ガスクロマトグラフィー、薄層液体クロマトグラフィー等によってプロパナール又は2-メチル-2-ペンテナールが消失した時点とすることができる。プロパナール又は2-メチル-2-ペンテナールに塩基を作用させるのに要する時間は、反応条件によって異なるので一概には決定することができないが、通常、1～48時間程度である。

次に、得られた反応溶液を酸で処理することにより、バレロラクトン化合物を得ることができる。

なお、反応溶液を酸で処理をする前には、反応溶液に水とエーテルを添加し、攪拌し、水層とエーテル層とに分離し、そのうちエーテル層を除去して水層を取り出し、その水層を用いることが好ましい。

この場合、エーテルとしては、ジエチルエーテル等の汎用のものを用いること

ができる。水及びエーテルの量は、特に限定がないが、通常、それぞれ、反応溶液100 質量部に対して50～200 質量部であることが好ましい。

酸としては、塩酸、リン酸等の無機酸や、酢酸、クエン酸、酒石酸等の有機酸が挙げられる。これらの中では、無機酸が好ましい。

酸による反応溶液の処理は、通常、反応溶液（水層）のpHが1～6、好ましくはpH 2～4 となるように、反応溶液（水層）に酸を添加し、酸性にすることによって行うことができる。その際の反応溶液の液温は、特に限定がないが、通常、5～40℃程度であればよい。かかる酸処理の終点は、pH試験紙〔例えば、メルク（Merck）社製、商品名:Acilit pH 0～6〕を用いてpHを測定し、そのpHが前述のpHとなったときとすることができる。

かくして酸による処理を施すことによって得られた反応混合物には、本発明のバレロラクトン化合物が含有されている。この反応混合物に、例えば、エーテルを加えて抽出した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー等で精製することにより、バレロラクトン化合物を単離することができる。

本発明の香料組成物は、式(I) で表されるバレロラクトン化合物を含有する。式(I) で表されるバレロラクトン化合物は、新規の香りを有するので、様々な香料と組み合わせることにより、容易に新しい香りを作ることができる。

本発明のバレロラクトン化合物と組み合わせることができる香料物質の例としては、以下のものが挙げられる。

リモネン、 α -ピネン、 β -ピネン、テルピネン、セドレン、ロンギフォレン、バレンセン等の炭化水素類；

リナロール、シトロネロール、ゲラニオール、ネロール、テルピネオール、ジヒドロミルセノール、エチルリナロール、ファルネソール、ネロリドール、シス-3-ヘキセノール、セドロール、メントール、ボルネオール、フェニルエチルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルヘキサノール、2, 2, 6-トリメチルシクロヘキシル-3-ヘキサノール、1-(2-tert-ブチルシクロヘキシル

オキシ) - 2 - ブタノール等のアルコール類；

オイゲノール、チモール、バニリン等のフェノール類；

リナリルホルメート、シトロネリルホルメート、ゲラニルホルメート、*n* - ヘキシルアセテート、シス - 3 - ヘキセニルアセテート、リナリルアセテート、シトロネリルアセテート、ゲラニルアセテート、ネリルアセテート、テルピニルアセテート、ノピルアセテート、ボルニルアセテート、イソボルニルアセテート、*o* - *t* - ブチルシクロヘキシルアセテート、*p* - *t* - ブチルシクロヘキシルアセテート、トリシクロデセニルアセテート、ベンジルアセテート、スチラリルアセテート、シンナミルアセテート、ジメチルベンジルカルビニルアセテート、3 - ペンチルトetraヒドロピラン - 4 - イルアセテート、シトロネリルプロピオネート、トリシクロデセニルプロピオネート、アリルシクロヘキシルプロピオネート、エチル2 - シクロヘキシルプロピオネート、ベンジルプロピオネート、シトロネリルブチレート、ジメチルベンジルカルビニル*n* - ブチレート、トリシクロデセニルイソブチレート、メチル2 - ノネノエート、メチルベンゾエート、ベンジルベンゾエート、メチルシンナメート、メチルサリシレート、*n* - ヘキシルサリシレート、シス - 3 - ヘキセニルサリシレート、シクロヘキシルサリシレート、ゲラニルチグレート、シス - 3 - ヘキセニルチグレート、メチルジャスモネート、メチルジヒドロジャスモネート、メチル2, 4 - ジヒドロキシ - 3, 6 - ジメチルベンゾエート、エチルメチルフェニルグリシデート、メチルアントラニレート、フルテート〔花王（株）製、商品名〕等のエステル類；

n - オクタナール、*n* - デカナール、*n* - ドデカナール、2 - メチルウンデカナール、10 - ウンデセナール、シトロネラール、シトラール、ヒドロキシシトロネラール、ジメチルトetraヒドロベンズアルデヒド、4 (3) - (4 - ヒドロキシ - 4 - メチルペンチル) - 3 - シクロヘキセン - 1 - カルボアルデヒド、2 - シクロヘキシルプロパナール、*p* - *t* - ブチル - α - メチルヒドロシンナミックアルデヒド、*p* - イソプロピル - α - メチルヒドロシンナミックアルデヒド、*p*

ーエチル- α , α -ジメチルヒドロシンナミックアルデヒド、 α -アミルシンナミックアルデヒド、 α -ヘキシルシンナミックアルデヒド、ピペロナル、 α -メチル-3, 4-メチレンジオキシヒドロシンナミックアルデヒド等のアルデヒド類;

メチルヘプテノン、4-メチレン-3, 5, 6, 6-テトラメチル-2-ヘプタノン、アミルシクロペンタノン、3-メチル-2-(シス-2-ペンテン-1-イル)-2-シクロペンテン-1-オン、メチルシクロペンテノロン、ローズケトン、 γ -メチルヨノン、 α -ヨノン、カルボン、メントン、ショウ脳、アセチルセドレン、イソロンギフォラノン、ヌートカトン、ベンジルアセトン、アニシルアセトン、メチル β -ナフチルケトン、2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシ-3(2H)-フラノン、マルトール、ムスコン、シベトン、シクロペンタデカノン、シクロヘキサデセン等のケトン類;

ホルムアルデヒドシクロドデシルエチルアセタール、アセトアルデヒドエチルフェニルプロピルアセタール、シトラールジエチルアセタール、フェニルアセトアルデヒドグリセリンアセタール、エチルアセトアセテートエチレングリコールケタール等のアセタール類やケタール類;

セドリルメチルエーテル、アネトール、 β -ナフチルメチルエーテル、 β -ナフチルエチルエーテル、リモネンオキサイド、ローズオキサイド、1, 8-シネオール、デカヒドロ-3a, 6, 6, 9a-テトラメチルナフト[2, 1-b]フラン等のエーテル類; 及び、ゲラニルニトリル、シトロネリルニトリル等のニトリル類である。

また、カルボン酸類の他、 γ -ノナラクトン、 γ -ウンデカラクトン、 δ -デカラクトン、 γ -ジャスモラクトン、クマリン、シクロペンタデカノリド、シクロヘキサデカノリド、アンブレットリド、エチレンブラシレート、11-オキサヘキサデカノリド等のラクトン類、オレンジ、レモン、ベルガモット、マンダリン、ペパーミント、スペアミント、ラベンダー、カモミル、ローズマリー、ユー

カリ、セージ、バジル、ローズ、ゼラニウム、ジャスミン、イランイラン、アニス、クローブ、ジンジャー、ナツメグ、カルダモン、セダー、ヒノキ、ベチバー、パチヨリ、ラブダナム等の天然精油や天然抽出物も使用可能である。

本発明の式(I)で表されるバレロラクトン化合物は、前記香料物質と任意に組み合わせることができる。香料組成物におけるバレロラクトン化合物の含有量は、特に限定されないが、特有の甘さとウッディ香をもたらす観点から、通常、0.001 質量%以上、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.2 質量%以上、更に好ましくは0.3 質量%以上、より一層好ましくは0.4 質量%以上、特に好ましくは0.5 質量%以上である。

特に、サンダルウッド様の香気を有する香料は、式(II)で表されるバレロラクトン化合物と組み合わせる香料として効果的であり、天然サンダルウッドらしさの質感が高い香料組成物が得られる。

サンダルウッド様の香気を有する香料の例としては、以下のような人工香料(B)が挙げられる。

(B) 2-メチル-4-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-2-ブテン-1-オール、2-エチル-4-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-2-ブテン-1-オール、3-メチル-5-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-ペンタン-2-オール、2-メチル-4-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-ブタノール、3, 3-ジメチル-5-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-4-ペンテン-2-オール、3-メチル-5-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-4-ペンテン-2-オール等のカンフォレナールを主原料とする香料；イソカンフィルシクロヘキサノール類；3, 7-ジメチル-7-メトキシオクタン-2-オール及び前記各化合物の光学異性体等から選ばれる1種又は2種以上の化合物が挙げられる。

前記人工香料（B）の中では、下記成分（A）：

（A）2-エチル-4-（2，2，3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル）-2-ブテン-1-オール、3-メチル-5-（2，2，3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル）-ペンタン-2-オール、2-メチル-4-（2，2，3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル）-ブタノール、3，3-ジメチル-5-（2，2，3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル）-4-ペンテン-2-オール、3-メチル-5-（2，2，3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル）-4-ペンテン-2-オール、2-メチル-4-（2，2，3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル）-2-ブテン-1-オール及びこれらの光学異性体からなる群より選ばれた1種又は2種以上の化合物が好ましい。

式(I)で表されるバレロラクトン化合物と前記サンダルウッド様の香気を有する香料は、任意に組み合わせることができる。バレロラクトン化合物：前記サンダルウッド様の香気を有する香料（B）の質量比は、特に限定されないが、天然サンダルウッド特有のソフトで甘いミルク様の香りをもたらす観点から、好ましくは1:100000以上、より好ましくは1:10000以上、更に好ましくは1:1000以上である。また、前記質量比は、好ましくは1:100000～1:1、より好ましくは1:10000～3:7、更に好ましくは1:1000～2:8、特に好ましくは1:500～1:9、1:350～1:9である。

前記バレロラクトン化合物を、公知の方法で他の香料と混合することにより、本発明の香料組成物を製造することができる。バレロラクトン化合物を含有する香料組成物は、様々な形態の芳香性製品に配合又は適用することができる。その利用分野としては、例えば、家庭用製品、香粧品製品、環境衛生製品等がある。

家庭用製品とは、家庭生活に必要な住居や家庭製品等の様々な物品の機能又は清潔性を維持するための製品であり、具体的には、衣料用洗剤、衣料用柔軟剤、

衣料用糊剤、住居用洗剤、風呂用洗剤、食器用洗剤、漂白剤、カビ取り剤、床用ワックス等が挙げられる。これらの製品群に対して、本発明の香料組成物は任意の量で配合することができるが、通常、0.001 ～ 2 質量%、好ましくは0.01～1 質量%である。

香粧品製品とは、人の身なりを清潔に又は美しくするための製品であり、具体的には、石鹼、身体洗淨剤、頭髮洗淨剤、頭髮化粧料、化粧品（例えば、皮膚化粧料、仕上げ化粧料等）、香水、コロソ、制汗剤、デオドラント剤、浴用剤等が挙げられる。これらの製品群に対して、本発明の香料組成物は任意の量で配合することができる。例えば、製品群における本発明の香料組成物の含有量は、0.0001～50質量%、好ましくは香水及びコロソの場合は1～40質量%、香水及びコロソ以外の石鹼、身体洗淨剤、頭髮洗淨剤、頭髮化粧料、化粧品制汗剤、デオドラント剤、浴用剤等の場合は0.001 ～ 2 質量%である。

また、環境衛生製品とは、環境を所定の状態又は雰囲気調節するための製品であり、特に香料組成物を適用して環境に漂う香りを調節することが可能な製品として、具体的には、芳香剤、消臭剤、薫香、線香、ろうそく等が挙げられる。これらの製品群に対して、本発明の香料組成物は任意の量で配合することができる。例えば、該製品群における本発明の香料組成物の含有量は、0.01～80質量%、好ましくは0.1 ～ 70質量%である。

更には、本発明のバレロラクトン化合物は、飲料及び食品に使用される香料に配合することができ、例えば、コーヒー飲料、酒類、焼き菓子、乳製品等にバレロラクトン化合物を加えることにより、特有の甘さをもたらすことが可能となる。更に、口腔用製品（例えば、歯磨き、洗口液等）、煙草用の香料としても用いることができる。

香料組成物を適用した製品の使用方法は様々であり、例えば、香水や化粧料のように所定部位に積極的に適用して匂いを発生させる方法、洗淨剤のようにすすいだ後の適用部位に匂いを残留させる方法、芳香剤のように空間に揮発させるこ

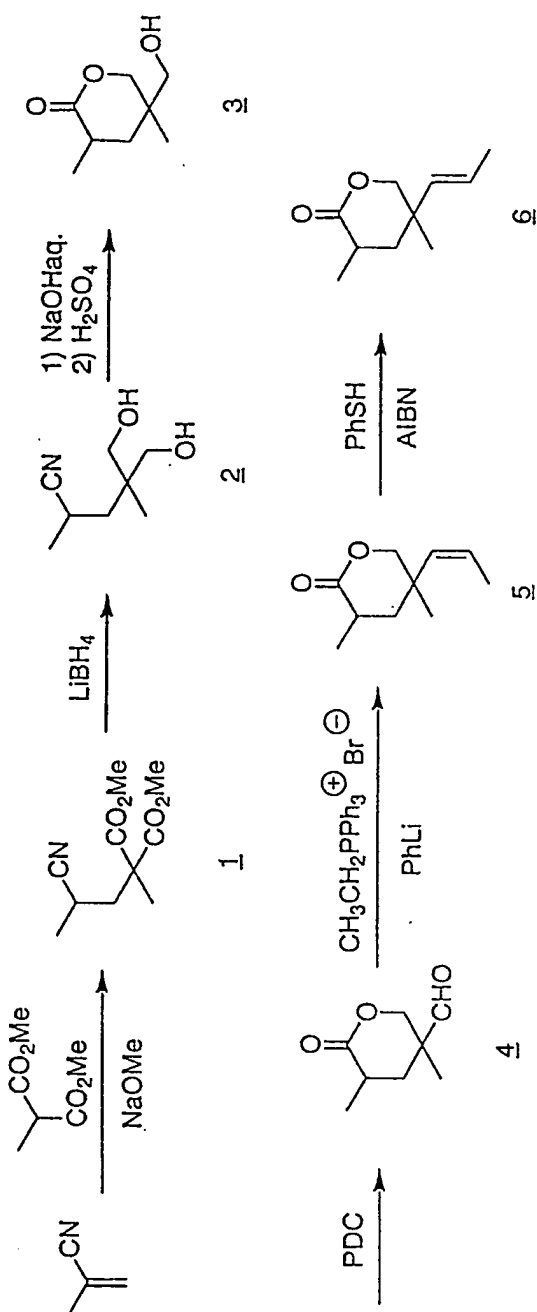
とにより匂いを漂わせる方法、線香やろうそくのように燃やすことにより空間に匂いを漂わせる方法等がある。

その一実施態様を挙げると、サンダル系合成香料を任意に含みバレロラクトン化合物を1質量%含有する香料組成物を、衣料用柔軟剤に対して0.1 質量%添加することにより、衣料に天然サンダル特有のソフトで甘い香りをもたらし、やわらかな香りを持続させることが可能となる。

実施例

次に本発明を実施例に基づいて更に説明するが、本発明は、かかる実施例のみに限定されるものではない。

実施例1〔 α -メチル- γ -メチル- γ -1-プロペニルバレロラクトンの合成〕



(1) アルカリ縮合反応

200mL 容の4つ口フラスコ内に、メタクリロニトリル20.13g(0.300mol)、メチルマロン酸ジエチル52.26g(0.300mol)及び20%ナトリウムエトキシドエタノール溶液2.35mL(0.006mol)を加え、90℃で12時間反応させた。pH6.86の緩衝液を加え

て中和し、飽和食塩水にて洗浄を行い、粗生成物(1)72.0gを得た。

(2) 還元、加水分解及び環化反応

500mL 容の 4 つ口フラスコ内に、脱水テトラヒドロフラン(200mL)を加え、攪拌し、室温で水素化ホウ素リチウム6.36g(0.290mol)を加えた。反応溶液を-60℃に冷却し、10分間かけて前記粗生成物(1)を滴下した。反応溶液を徐々に昇温し、0℃で3時間反応を行った。0℃に保ったまま10%硫酸(100mL)をゆっくりと反応溶液に滴下し、反応溶液のpHを4とした。反応溶液を室温まで昇温し、水酸化ナトリウム水溶液(水酸化ナトリウム37.0g、蒸留水100mL)をゆっくりと加えた。

ディーンスターク管をフラスコに取り付け、反応溶液を85℃まで昇温し、テトラヒドロフランを反応系から除去し、この温度で2.5時間反応を行った。反応溶液を分液ロートに移し、ジエチルエーテルで3回洗浄を行った。水層に6N塩酸を加えてpHを2とし、酢酸エチルで6回抽出を行い、有機層を合わせて硫酸ナトリウムで乾燥を行った。溶媒を減圧除去し、粗生成物(3)38.14gを得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン：酢酸エチル=2:8(容量比))により精製を行い、中間生成物(3)13.35gを得た。

(3) 酸化反応

1L容の 4 つ口フラスコ内に、脱水塩化メチレン(400mL)、13.35g(0.084mol)の中間生成物(3)及びピリジニウムジクロメイト31.75g(0.084mol)を加え、室温で22時間反応を行った。ジエチルエーテルを加え、反応溶液をシリカゲルで濾過し粗生成物10.31gを得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン：酢酸エチル=1:1(容量比))により精製を行い、中間生成物(4)5.60gを得た。

(4) Wittig 反応

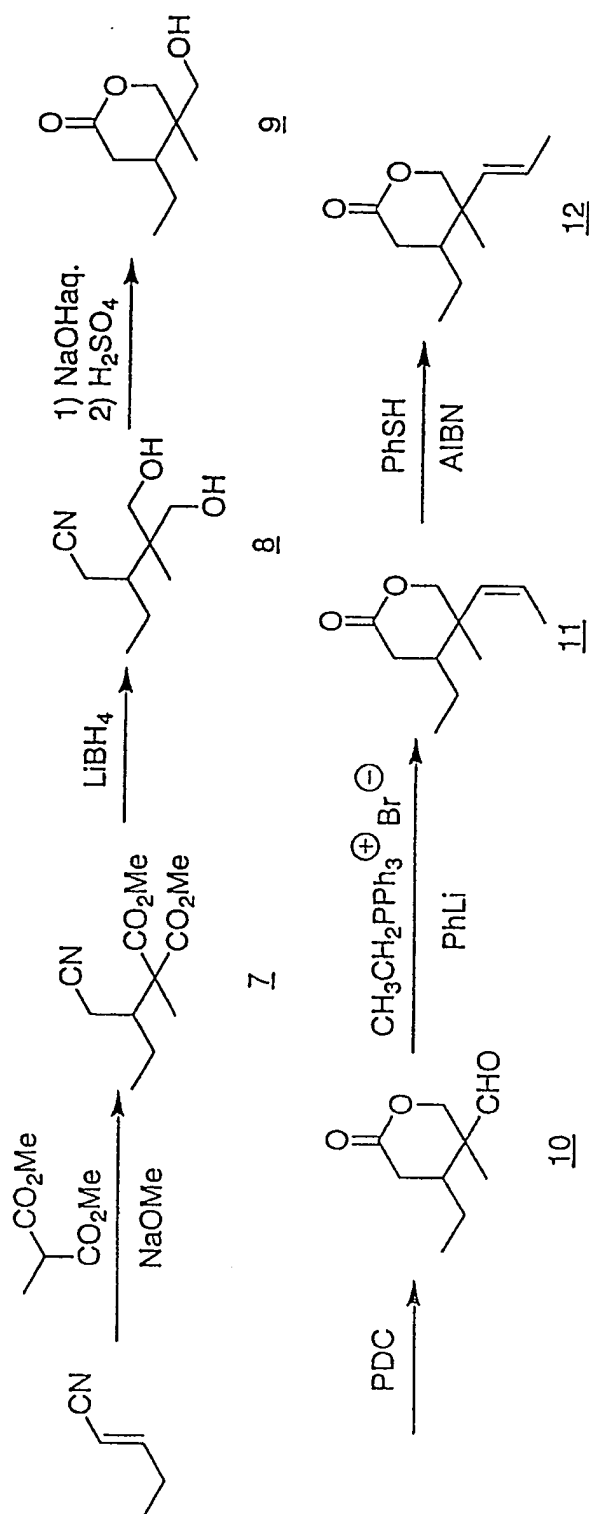
300mL 容の 4 つ口フラスコ内に、脱水テトラヒドロフラン(19mL)及びエチルトリフェニルホスホノブロミド11.41g(0.030mol)を加え、室温で攪拌を行った。0.94M フェニルリチウムトルエンシクロヘキサン溶液32.7mL(0.030mol)を加え、室

温で30分攪拌し、その後-30℃に冷却した。中間生成物(4) 4.80g(0.03mol)を含む脱水テトラヒドロフラン(12.5mL)溶液を50分間かけて滴下し、その後室温まで昇温し、室温で10分間攪拌を行った。反応溶液に飽和塩化アンモニウム水溶液(10mL)及び0.1N塩酸(40mL)を加えた。反応溶液をジエチルエーテルで3回抽出し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液及びpH6.86の緩衝液でそれぞれ1回ずつ洗浄を行った。溶媒を減圧除去し粗生成物3.20gを得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル=8:2（容量比））により、精製を行い、中間生成物(5) 122.0mgを得た。

(5) 異性化反応

100mL 容の4つ口フラスコ内に、588.7mg(0.527mmol)、チオフェノール29.0mg(0.264mmol)、2, 2'-ビスアゾイソブチロニトリル13.0mg(0.079mmol) 及びベンゼン(15mL)を加え、80℃で反応させた。2時間反応を行い、2, 2'-ビスアゾイソブチロニトリル13.0mg(0.079mmol) を再度添加した。更に2時間反応させた後、アゾイソブチルニトリル13.0mg(0.079mmol) を再度添加し、2時間後反応を停止した。溶媒を減圧除去し、粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル=8:2（容量比））により精製を行い、目的物(6)30.2mgを得た。

実施例2〔 β -エチル- γ -メチル- γ -1-プロペニルバレロラクトンの合成〕



(1) アルカリ縮合反応

100mL 容の 4 つ口フラスコ内に、2-ペンテニトリル 20.60g(0.254mol)、メチルマロン酸ジメチル 41.30g(0.283mol) 及び 28% ナトリウムメトキシドメタノール溶液 2.60mL(0.127mol) を加え、130 °C で 7 時間反応させた。pH 6.86 の緩衝液を反応溶液に加えて中和し、飽和食塩水にて洗浄を行い、粗生成物(7) 36.0g を得た。

(2) 還元、加水分解及び環化反応

500mL 容の 4 つ口フラスコ内に、脱水テトラヒドロフラン(100mL) を加え、攪拌し、室温で水素化ホウ素リチウム 3.52g(0.162mol) を加えた。反応溶液を -60 °C に冷却し、10 分間かけて粗生成物(7) を滴下した。反応溶液を徐々に昇温し、30 °C で 3 時間反応した。再度 0 °C に冷却し 10% 硫酸(65mL) をゆっくりと滴下し反応溶液の pH を 2 とした。室温まで昇温し、水酸化ナトリウム水溶液(水酸化ナトリウム 20.0g、蒸留水 80mL) をゆっくりと加えた。

ディーンスターク管をフラスコ内に取り付け、反応溶液を 97 °C まで昇温し、テトラヒドロフランを反応系から除去し、この温度で 2.5 時間反応を行った。反応溶液を分液ロートに移し、ジエチルエーテルで 3 回洗浄を行った。水層に 6N 塩酸を加えて pH を 2 とし、酢酸エチルで 6 回抽出を行い、有機層を合わせて硫酸ナトリウムで乾燥を行った。溶媒を減圧除去し、粗生成物(9) 25.13g を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=3:7(容量比))により精製を行い、中間生成物(9) 12.85g を得た。

(3) 酸化反応

1L 容の 4 つ口フラスコ内に、脱水塩化メチレン(400mL)、12.85g(0.075mol) の中間生成物 9 及びピリジニウムジクロメイト 28.07g(0.075mol) を加えて室温で 17 時間反応を行った。ジエチルエーテルを加え、反応溶液をシリカゲルで濾過し、粗生成物 11.13g を得た。クーゲルロール蒸留により精製を行い、中間生成物(10) 7.17g を得た。

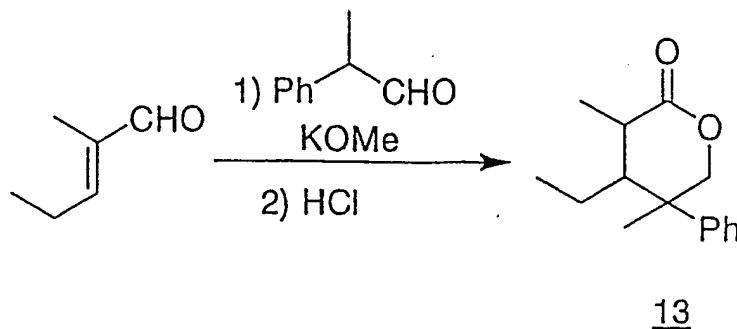
(4) Wittig 反応

100mL 容の 4 つ口フラスコ内に、脱水テトラヒドロフラン(30mL)及びエチルトリフェニルホスホニド6.54g(0.018mol)を加えて室温で攪拌を行った。0.94M フェニルリチウムトルエンシクロヘキサン溶液18.7mL(0.018mol)を加えて室温で30分攪拌し、その後-50 °Cに冷却した。中間生成物(10)を3.00g(0.018mol)含む脱水テトラヒドロフラン(20mL)溶液を20分間かけて滴下し、その後室温まで昇温し、室温で10分間攪拌を行った。反応溶液に飽和塩化アンモニウム水溶液(10mL)及び0.1N塩酸(40mL)を加えた。反応溶液をジエチルエーテルで3回抽出し飽和炭酸水素ナトリウム水溶液及びpH6.86の緩衝液でそれぞれ1回ずつ洗浄を行った。溶媒を減圧除去し粗生成物2.20gを得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル=9:1（容量比））により精製を行い、中間生成物(11)240.0mgを得た。

(5) 異性化反応

100mL 容の 4 つ口フラスコ内に、100.0mg(0.550mmol)の中間生成物(11)、チオフェノール30.2mg(0.274mmol)、2, 2'-ビスアゾイソブチロニトリル13.5mg(0.083mmol)及びベンゼン(17mL)を加え、80°Cで反応させた。2 時間反応を行い、2, 2'-ビスアゾイソブチロニトリル13.5mg(0.083mmol)を再度添加した。更に2 時間反応後、アゾイソブチロニトリル13.5mg(0.083mmol)を再度添加し、2 時間後反応を停止した。溶媒を減圧除去し、粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル=8:2（容量比））により精製を行い、目的物(12)50.7mgを得た。

実施例 3〔 α -メチル- β -エチル- γ -メチル- γ -フェニルバレロラクトンの合成〕



100mL 容の 4 つ口フラスコ内に、2-メチル-2-ペンテナール3.92g(0.040mol)、2-フェニルプロパナール10.74g(0.080mol)及び脱水メタノール(20mL)を加え、35℃で5分間攪拌を行った。カリウムメトキシド2.81g(0.040mol)を5回に分割し、30分間かけて添加した。反応溶液を60℃に昇温し18.5時間攪拌を行った。反応溶液をジエチルエーテル及びヘキサンで1回ずつ洗浄し、pHが2になるまで1N塩酸を加えた。

ジエチルエーテル及びヘキサンで1回ずつ抽出を行い、有機層を合わせてpH6.86の緩衝液で洗浄し、有機溶媒を減圧除去し粗生成物3.22gを得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル=1:1（容量比））により精製を行い、目的物(13)1.32gを得た。

図1に α -メチル- γ -メチル- γ -1-プロペニルバレロラクトンの¹H-NMR(400MHz)チャートを示す。図2に α -メチル- γ -メチル- γ -1-プロペニルバレロラクトンの赤外吸収スペクトル(IR)のチャートを示す。図3に β -エチル- γ -メチル- γ -1-プロペニルバレロラクトンの¹H-NMR(400MHz)チャートを示す。図4に β -エチル- γ -メチル- γ -1-プロペニルバレロラクトンの赤外吸収スペクトル(IR)のチャートを示す。図5に α -メチル- β -エチル- γ -メチル- γ -フェニルバレロラクトンの¹H-NMR(400MHz)チャートを示す。図6に α -メチル- β -エチル- γ -メチル- γ -フェニルバレロラクトンの赤外吸収スペクトル(IR)のチャートを示す。

実施例 4〔プロパナールから α -メチル- β -エチル- γ -メチル- γ -1-プロペニル- δ -バレロラクトンの合成〕

攪拌機及び温度計を取り付けた100mL 容の4つ口フラスコ内に、蒸留水5.10g、48%水酸化カリウム水溶液0.48g及びメタノール14.02gを加え、室温で5分間攪拌を行った。得られた溶液に、プロパノール12.57gを1分間かけて滴下した。滴下終了後、得られた溶液を55°Cに昇温し、46時間加熱還流を行った。

次に、得られた反応溶液を室温に冷却し、蒸留水100mL とジエチルエーテル100mL により希釈し、分層後エーテル層を除去し、水層に塩酸を加えてpHを2とし、ジエチルエーテル100mL で2回抽出を行った。得られた有機層を合わせ、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル=4:1（容量比））により精製し、 α -メチル- β -エチル- γ -メチル- γ -1-プロペニル- δ -バレロラクトン14.8mgを得た（収率1.4 %）。

なお、得られた化合物が α -メチル- β -エチル- γ -メチル- γ -1-プロペニル- δ -バレロラクトンであることは、この化合物の赤外吸収スペクトル(IR)及び¹H-NMRスペクトルによって確認された（図7及び図8参照）。

実施例 5〔2-メチル-2-ペンテナールから α -メチル- β -エチル- γ -メチル- γ -1-プロペニル- δ -バレロラクトンの合成〕

攪拌機及び温度計を取り付けた100 mL容の4つ口フラスコ内に、2-メチル-2-ペンテナール7.85g 及び脱水メタノール22mLを加え、室温で5分間攪拌を行った。反応溶液にカリウムメトキシド1.23g を加え、反応溶液を35°Cに昇温し、6時間反応を行った。その後、水酸化カリウム2.24g を溶解させた脱水メタノール20mLを加え、反応溶液を45°Cに昇温し、17時間攪拌を行った。

次に得られた反応溶液を室温に冷却し、水100mL とジエチルエーテル100mL により希釈し、分層した後、エーテル層を除去し、水層を塩酸でpHを2とし、ジエチルエーテル100mL で2回抽出を行った。得られた有機層を合わせ、溶媒を減圧

除去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル=4:1（容量比））により精製し、 α -メチル- β -エチル- γ -メチル- γ -1-プロペニル- δ -バレロラクトン1.20gを得た（収率15%）。

得られた α -メチル- β -エチル- γ -メチル- γ -1-プロペニル- δ -バレロラクトンの赤外吸収スペクトル(IR)及び $^1\text{H-NMR}$ の測定結果をそれぞれ図7及び図8に示す。なお、 $^1\text{H-NMR}$ は、バリアン（Varian）社製、400MHz NMRを用いて測定した。また、赤外吸収スペクトル(IR)は、（株）堀場製作所製、品番：FT-IRを用いて測定した。

また、得られた α -メチル- β -エチル- γ -メチル- γ -1-プロペニル- δ -バレロラクトンの質量分析をヒューレット・パッカード社製、HP-5973を用いて測定した。その結果を以下に示す。

〔質量分析の測定結果〕

(m/z) : 196(M^+)、166($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{O}$)

実施例6〔 α -メチル- β -エチル- γ -メチル- γ -プロピル- δ -バレロラクトンの合成〕

100mL容の水素添加用フラスコ内に、前記で得られた α -メチル- β -エチル- γ -メチル- γ -1-プロペニル- δ -バレロラクトン0.77g、5%Pd/C 0.10g及びエタノール10mLを添加し、室温で0.33MPa(水素圧3.36kg/cm²)で1時間反応を行った。固形物を濾過し、 α -メチル- β -エチル- γ -メチル- γ -プロピル- δ -バレロラクトン0.70gを得た。得られた α -メチル- β -エチル- γ -メチル- γ -プロピル- δ -バレロラクトンの $^1\text{H-NMR}$ 及び赤外吸収スペクトル(IR)の測定結果をそれぞれ図9及び図10に示す。

実施例7〔バレロラクトン化合物(I)を含有するサンダルウッドタイプの香料組成物の調製〕

サンダルウッドの香りを有する香料物質として2-メチル-4-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-2-ブテン-1-オール〔花王(株)製、商品名:サンダルマイソールコア〕を用い、以下の表1の香料A、B、C及びDの質量比でそれぞれ香料組成物A₁、B₁、C₁及びD₁を調製し、香料Eを比較品として、専門パネラーにより、匂いの比較評価を行った。その結果、以下に示すように、式(II)で表されるバレロラクトン化合物の配合により、サンダルウッドの香りの質がより高められたことが認められた。

表1

	サンダルウッドの香りを有する 香料物質 質量%	バレロラクトン化合物(II) 質量%
香料A	99.9	0.1
香料B	99.8	0.2
香料C	99.5	0.5
香料D	99.0	1.0
香料E(比較)	100	0

<評価結果>

香料組成物A₁は、比較品の香料Eに比較してサンダルマイソールコアのサンダルウッド感が強められた。香料組成物B₁は、比較品の香料Eに比較して甘さと天然のサンダルウッドらしさが認められた。香料組成物C₁は、比較品の香料Eに比較してミルク様の甘さとボリュームが強くなり、天然のサンダルウッドらしさを強める効果が認められた。香料組成物D₁は、比較品の香料Eに比較して甘さと天然サンダルウッドらしさが、より一層強められた。

2-エチル-4-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-2-ブテン-1-オールを表1に示すサンダルウッドの香りを有する香料物質として用い、前記表1に記載した香料Dの質量比で香料組成物D₂を調製し、香料Eを比較品として匂いの比較評価を行った。

<評価結果>

香料組成物D₂は、比較品の香料Eに比較してウッディ感が強められる効果が認められた。

3-メチル-5-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-ペンタン-2-オールをサンダルウッドの香りを有する香料物質として用い、表1に記載した香料Dの質量比で香料組成物D₃を調製し、香料Eを比較品として匂いの比較評価を行った。

<評価結果>

香料組成物D₃は、比較品の香料Eに比較してパウダリーな天然サンダルウッドの特徴が賦与され、柔らかい匂いになった。

3-メチル-5-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-4-ペンテン-2-オールをサンダルウッドの香りを有する香料物質として用い、表1に記載した香料Dの質量比で香料組成物D₄を調製し、香料Eを比較品として匂いの比較評価を行った。

<評価結果>

香料組成物D₄は、比較品の香料Eに比較して甘さとボリュームのある匂いが認められた。

なお、表1に示すサンダルウッドの香りを有する香料物質には、上記の例のほか、2-メチル-4-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-ブタノール、3, 3-ジメチル-5-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-4-ペンテン-2-オール等のカンフォレナールを主原料とする香料；イソカンフィルシクロヘキサノール類；3, 7-ジメチル-7-メトキシオクタン-2-オール等も含まれる。

実施例8〔香水用香料組成物〕

下記表2に記載した組成を持つ香料組成物99質量部に、式(II)で表されるバレ

ロラクトン化合物1質量部を加えることにより、天然サンダルウッドの香りを基調とした、ソフトで甘いウッディ香とバルサミックな香気の特徴とする香水組成物を得ることができた。

表 2

配合成分	質量部
サンダルマイソールコア * 1	5
メチルジヒドロジャスモネート	4
γ-メチルヨノン	3
ベルガモットオイル	2
シクロペンタデカノリド	1
レモンオイル	1
ベンジルアセテート	0.8
イランイランオイル	0.6
シトロネロール	0.4
ゲラニオール	0.4
ヘキシルサリシレート	0.4
ジヒドロミルセノール	0.4
エタノール	80
計	99

*1：花王商品名、化合物名 2-メチル-4-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-2-ブテン-1-オール

比較例 1

実施例 8 で得られた香料組成物99質量部（表 2）に、γ-エチル-γ-ブチル-δ-バレロラクトン1質量部を加えたものは、甘さがなく、強いコストス臭のため天然サンダルウッドらしい柔らかさはない、バランスの悪い匂いとなった。

比較例 2

実施例 8 で得られた香料組成物99質量部（表 2）に、無臭のジプロピレングリコール1質量部を加えたものは、甘さがなく、乾いた木材を想起させる香りがあり、天然サンダルウッド様の柔らかさは認められなかった。

実施例 9〔衣料用洗剤の香料組成物〕

下記表 3 に記載の組成を有する香料組成物 95 質量部に、実施例 1 の香料 C を 5 質量部加えることにより、清潔感とともに柔らかい香りをもたらす衣料用洗剤用香料組成物を得ることができた。

表 3

配合成分	質量部
オレンジオイル	20
メチルジヒドロジャスモネート	15
リナロール	10
シクロペンタデカノリド	10
p-tert-ブチル- α -メチルヒドロシンナミックアルデヒド	10
α -n-ヘキシルシンナミックアルデヒド	8
シトロネロール	6
リナリルアセテート	4
γ -メチルヨノン	3
アセチルセドレン	3
o-tert-ブチルシクロヘキシルアセテート	3
ジヒドロミルセノール	2
メチル β -ナフチルケトン	0.8
アンプロキササン * 2	0.2
計	95

*2: コグニス社商品名、化合物名デヒド R-3a, 6, 6, 9a-テトラメチル[2, 1-b]フラン

実施例 10〔衣料用洗剤組成物〕

下記表 4 に記載の組成を持つ粉末洗剤組成物 99.6 質量部に、実施例 9 の香料組成物 0.4 質量部をスプレーし、これを 20g 秤量し、3.5 ° DH 硬水 30L に溶解した。この水溶液に市販の木綿タオル 2 kg を入れ、5 分間攪拌し、1 分間すすいだ後に脱水した。この木綿タオルの匂いを評価したところ、柔らかく甘い匂いが感じられ、式(II)で表されるバレロラクトン化合物の効果が確認された。

表 4

配合成分	質量部
直鎖アルキル(C10～C18)ベンゼンスルホン酸ナトリウム	30
アルキル(C12～C16)硫酸ナトリウム	5
ポリオキシエチレンアルキルエーテル	10
石けん(C14～C20)	5
結晶性アルミノ珪酸塩	25
炭酸ナトリウム	15.6
硫酸ナトリウム	6
ポリエチレングリコール	2
酵素造粒物	1
計	99.6

実施例11〔衣料用柔軟剤の香料組成物〕

下記表 5 に記載の組成を持つ香料組成物92質量部に、実施例 7 の香料D（例えば、組成物D₁、D₂、D₃、D₄等）を8質量部加えることにより、香りにボリュームをもたらし、強さと甘さのある香りの衣料用柔軟剤の香料組成物をそれぞれ得ることができた。

表 5

配合成分	質量部
ミューゲタイプ調合香料	5
ローズタイプ調合香料	5
ジャスミンタイプ調合香料	3
オレンジオイル	10
トリシクロデセニルアセテート	8
トリシクロデセニルプロピオネート	4
γ-メチルヨノン	8
アセチルセドレン	7
ベンジルサリシレート	6
フェニルヘキサノール	5
α-n-ヘキシルシンナミックアルデヒド	5
メチルジヒドロジャスモネート	4
フェニルエチルアルコール	4
シクロペンタデカノリド	4
p-t-ブチル-α-メチルヒドロシンナミックアルデヒド	3
p-t-ブチルシクロヘキシルアセテート	3
4(3)-(4-ヒドロキシ-4-メチルペンチル)-3-シクロヘキセン-1-カルボキシルアルデヒド	2
メチルβ-ナフチルケトン	2
アニスアルデヒド	2
パチョリオイル	1.5
アンブロキサン * 2	0.5
計	92

*2 : コカニ社商品名、化合物名デカヒドロ-3a, 6, 6, 9a-テトラフルクタ[2, 1-b]フラン

実施例12〔衣料用柔軟剤組成物〕

下記表 6 に記載の組成を持つ柔軟剤組成物99.5質量部に、実施例11の香料組成物0.5 質量部を配合し、これを3g秤量し、水30L に溶解した。この水溶液に市販の木綿タオル2kg を入れ、25℃で1 分間攪拌した。脱水後、室温にて乾燥させ、翌日の木綿タオルの匂いを評価したところ、乾燥布においてもムスク様、アンバー様、フローラル様の香りとともに天然サンダルウッド様の香りが感じられ、甘い香りが持続するとの結果が得られた。

表 6

配合成分	質量部
ジステアリルジメチルアンモニウムクロリド (花王商品名; コータミンD86P)	15
シリコン化合物	0.01
塩化カルシウム	0.05
エタノール	2
水	82.44
計	99.5

実施例13〔シャンプー用香料組成物〕

下記表7に記載の組成を持つ香料組成物95質量部に、実施例7の香料D（例えば、組成物D₁、D₂、D₃、D₄等）を5質量部加えることにより、天然サングルウッド特有のソフトで甘い香りのシャンプー用香料組成物をそれぞれ得ることができた。

表 7

配合成分	質量部
リナロール	15
シクロペンタデカノリド	12
メチルジヒドロジャスモネート	12
p-tert-ブチル- α -メチルヒドロシナミックアルデヒド	10
シス-3-ヘキセニルサリシレート	10
ジメチルベンジルカルビニルアセテート	5
シトロネロール	5
フェニルエチルアルコール	5
アンバーコア *3	5
α -n-ヘキシルシナミックアルデヒド	4
ベンジルアセテート	4
オレンジオイル	3
リナリルアセテート	3
γ -メチルヨノン	2
計	95

*3: 花王商品名、化合物名 1-(2-tert-ブチルシクロヘキシルオキシ)-2-ブタノール

実施例14〔液体身体洗淨剤用香料組成物〕

下記表 8 に記載の組成を持つ香料組成物90質量部に、実施例 7 の香料D（例えば、組成物D₁、D₂、D₃、D₄等）を10質量部加えることにより、ソフトで甘い香りの肌残りを特徴とする液体身体洗淨剤用香料組成物をそれぞれ得ることができた。

表 8

配合成分	質量部
ミューゲタイプ調合香料	15
ローズタイプ調合香料	10
リナロール	8
アンバーコア * 3	8
メチルジヒドロジャスモネート	8
オレンジオイル	5
β-ヨノン	5
n-ヘキシルサリシレート	5
o-tert-ブチルシクロヘキシルアセテート	5
シクロペンタデカノリド	5
パチョリオイル	4
4(3)-(4-ヒドロキシ-4-メチルペンチル)-3-シクロヘキセン-1-カルボキシアリルヒド	4
ジメチルベンジルカビニル n-ブチレート	4
γ-ウンデカラクトン	2
ピペロナール	2
計	90

*3：花王商品名、化合物名 1-(2-tert-ブチルシクロヘキシルオキシ)-2-ブタノール

実施例15〔線香用香料組成物〕

下記表 9 に記載の組成を持つ香料組成物95質量部に、式(II)で表されるバレロラクトン化合物を 5 質量部加えることにより、オリエンタル調の甘く、香水の様な線香用香料組成物を得ることができた。

表 9

配合成分	質量部
ベルガモットオイル	10
パチョリオイル	10
ペチパーオイル	3
シナモンオイル	1
ナツメグオイル	1
クローブバッドオイル	1
ジヒドロミルセノール	10
リナロール	3
サンダルマイソールコア * 1	10
イソカンフィルシクロヘキサノール	10
アンバーコア * 3	10
アセチルセドレン	10
シクロペンタデカノリド	10
バニリン	4
ビベロナール	1
ラブダナムアブソリュート	1
計	95

オイル *1: 花王商品名、化合物名 2-メチル-4-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロヘンテン-1-イル)-2-ブテン-1-

*3: 花王商品名、化合物名 1-(2-ヒプロキシシクロヘキシルオキシ)-2-ブタノール

実施例16〔ミルク風味付け用香料組成物（フレーバー）〕

下記表10に記載の組成を持つ香料組成物99.2質量部に、式(II)で表されるバレロラクトン化合物を0.8質量部加えることにより、ボリューム感があり、ナチュラルなミルク香のあるミルク風味付け用香料組成物（フレーバー）を得ることができた。

表 10

配合成分	質量部
ジメチルスルフィド	0.01
シス-3-ヘキセノール	0.05
2-ノナノン	0.02
2-ウンデカノン	0.03
アセトイン	0.01
ジアセチル	0.01
ブチルブチリルラクテート	0.10
エチルレプリネート	0.05
エチルミリステート	0.20
エチルヘキサノエート	0.20
δ -ウンデカラクトン	1.00
δ -ドデカラクトン	1.20
酪酸	0.30
オクタン酸	0.30
デカン酸	1.00
ラウリン酸	1.00
ミリスチン酸	0.10
エチルマルトール	0.10
バニリン	0.10
プロピレングリコール	93.42
計	99.20

実施例17〔ミルクコーヒー組成物〕

下記表11に記載の組成を持つミルクコーヒー組成物99.9質量部に、実施例16の香料組成物（フレーバー）0.1質量部を配合し、ふくよかな甘さと適度な渋みの風味のあるミルクコーヒー組成物を得ることができた。

表 1 1

配合成分	質量部
レギュラーコーヒー	6.00
コーヒーエキス	2.00
脱脂粉乳	0.60
全脂粉乳	0.70
グラニュー糖	8.00
シュガーエステル	0.06
重曹	0.08
コーヒーフレーバー	0.10
水	82.36
計	99.90

実施例18〔香料組成物〕

バレロラクトン化合物(II)50質量部、バレロラクトン化合物(III)10 質量部、バレロラクトン化合物(IV)30質量部及びバレロラクトン化合物(VII)10 質量部を組み合わせることにより、ウッディ・サンダル様でフローラルとコストスを想起させる香料組成物が得られた。

実施例19〔香料組成物〕

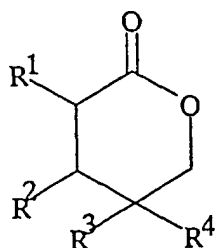
バレロラクトン化合物(II)40質量部及びバレロラクトン化合物(V) 60質量部を組み合わせることにより、ウッディ感とともにクマリンの甘さのある香りを想起させる、クマリンタイプの香料組成物が得られた。

産業上の利用可能性

バレロラクトン化合物は、様々な香料と任意に組み合わせることができる。このバレロラクトン化合物を含有する香料組成物は、例えば、家庭用製品、香粧品製品、環境衛生製品等の分野において、様々な形態の芳香性製品に配合又は適用することができる。

請求の範囲

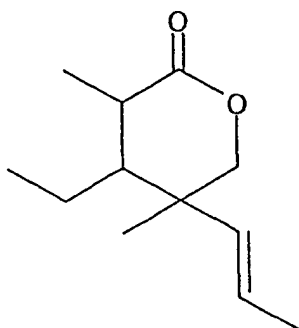
1. 式(I):



(I)

(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して水素原子、メチル基又はエチル基を示し、 R^1 及び R^2 が同時に水素原子である場合を除く。 R^3 は水素原子又はメチル基、 R^4 はプロピル基、1-プロペニル基又はフェニル基を示す)で表されるバレロラクトン化合物。

2. 式(II):



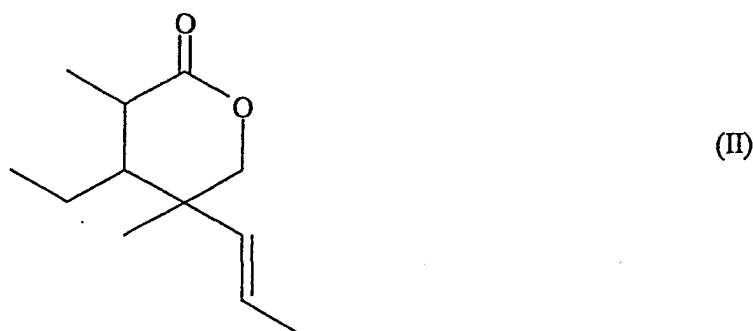
(II)

で表されるバレロラクトン化合物。

3. プロパナールに塩基を作用させた後、得られた反応溶液を酸で処理することによって得られた請求項2記載のバレロラクトン化合物。

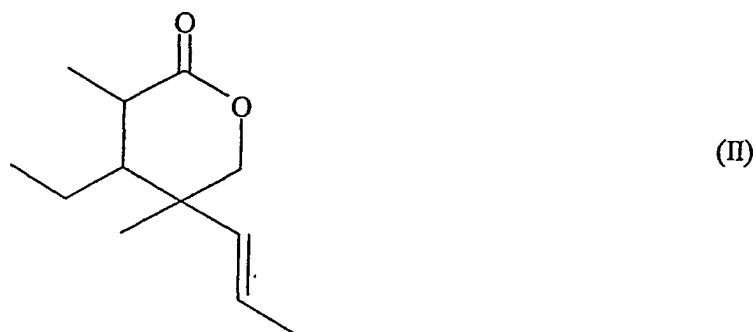
4. 前記塩基が、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、カリウムメトキシド及びナトリウムメトキシドからなる群より選ばれた1種又は2種以上である請求項3記載のバレロラクトン化合物。

5. プロパナールに塩基を作用させた後、得られた反応溶液を酸で処理する、式(II):



で表されるバレロラクトン化合物の製造法。

6. 2-メチル-2-ペンテナールに塩基を作用させた後、得られた反応溶液を酸で処理する、式(II):

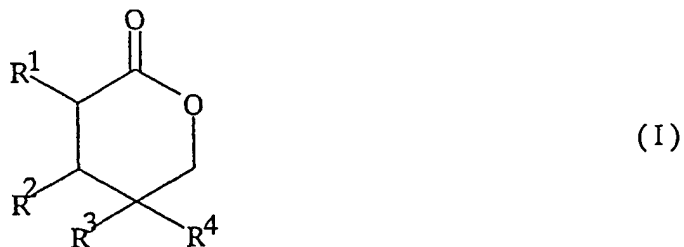


で表されるバレロラクトン化合物の製造法。

7. 前記塩基が、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、カリウムメトキシド及びナトリウムメトキシドからなる群より選ばれた1種又は2種以上である請求

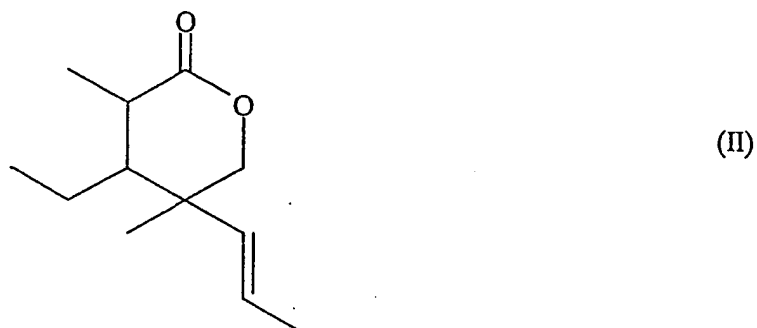
項5又は請求項6記載のバレロラクトン化合物の製造法。

8. 式(I):



(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して水素原子、メチル基又はエチル基を示し、 R^1 及び R^2 が同時に水素原子である場合を除く。 R^3 は水素原子又はメチル基、 R^4 はプロピル基、1-プロペニル基又はフェニル基を示す)
で表されるバレロラクトン化合物を含有する香料組成物。

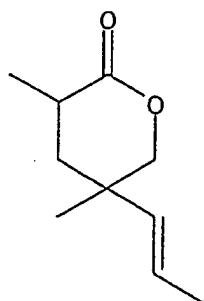
9. 式(II):



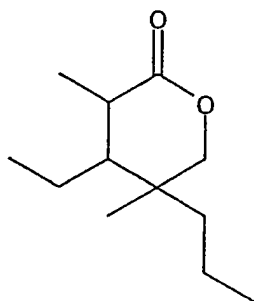
で表されるバレロラクトン化合物を含有する香料組成物。

10. 請求項3記載のバレロラクトン化合物を含有する香料組成物。

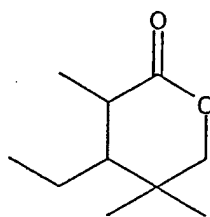
11. 更に、以下の式(III)～式(VII)で表される化合物：



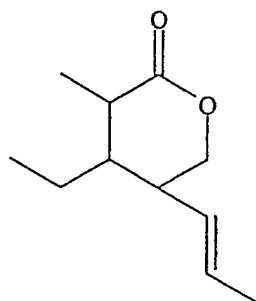
(III)



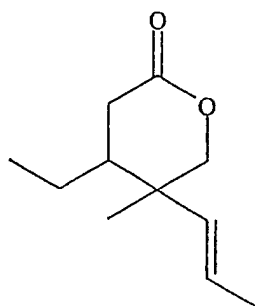
(IV)



(V)



(VI)



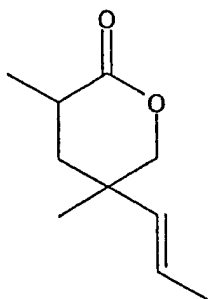
(VII)

からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の化合物を含む請求項 8 又は請求項 9 記載の香料組成物。

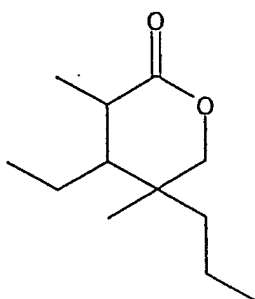
1 2. 前記バレロラクトン化合物の含有量が 0.001 質量%以上である請求項 8 又は請求項 9 記載の香料組成物。

1 3. 前記バレロラクトン化合物の含有量が 0.2 質量%以上である請求項 8 又は請求項 9 記載の香料組成物。

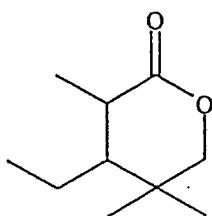
1 4. 以下の式(III) ～式(VII) で表される化合物：



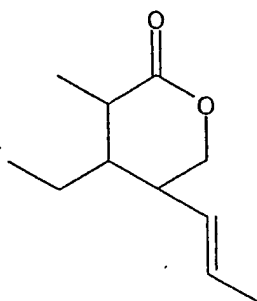
(III)



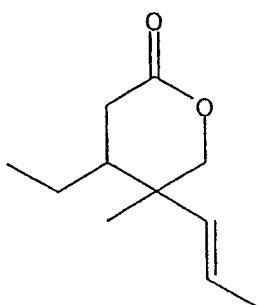
(IV)



(V)



(VI)



(VII)

からなる群より選ばれた2種以上の化合物を含む香料組成物。

15. さらに、カンフォレナール類を主原料とする香料を含む請求項8～10いずれか記載の香料組成物。

16. 更に、下記成分(A):

(A) 2-エチル-4-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-2-ブテン-1-オール、3-メチル-5-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-ペンタン-2-オール、2-メチル-4-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-ブタノール、3,3-ジメチル-5-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-4-ペンテン-2-オール、3-メチル-5-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-4-ペンテン-2-オール、2-メチル-4-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-2-ブテン-1-オール及びこれらの光学異性体からなる群より選ばれた1種又は2種以上の化合物を含む請求項8～10いずれか記載の香料組成物。

17. 式(I)で表される化合物:成分(A)の質量比が、1:100000以上である請求項16記載の香料組成物。

18. 式(I)で表される化合物:成分(A)の質量比が、1:500以上である請求項16記載の香料組成物。

19. 請求項8～18いずれか記載の香料組成物を含有する家庭用製品。

20. 請求項8～18いずれか記載の香料組成物を含有する香粧品製品。

- 2 1. 請求項 8 ～ 1 8 いずれか記載の香料組成物を含有する環境衛生製品。
- 2 2. 請求項 8 ～ 1 8 いずれか記載の香料組成物を含有する飲料。
- 2 3. 請求項 8 ～ 1 8 のいずれか記載の香料組成物を含有する食品。

図 1

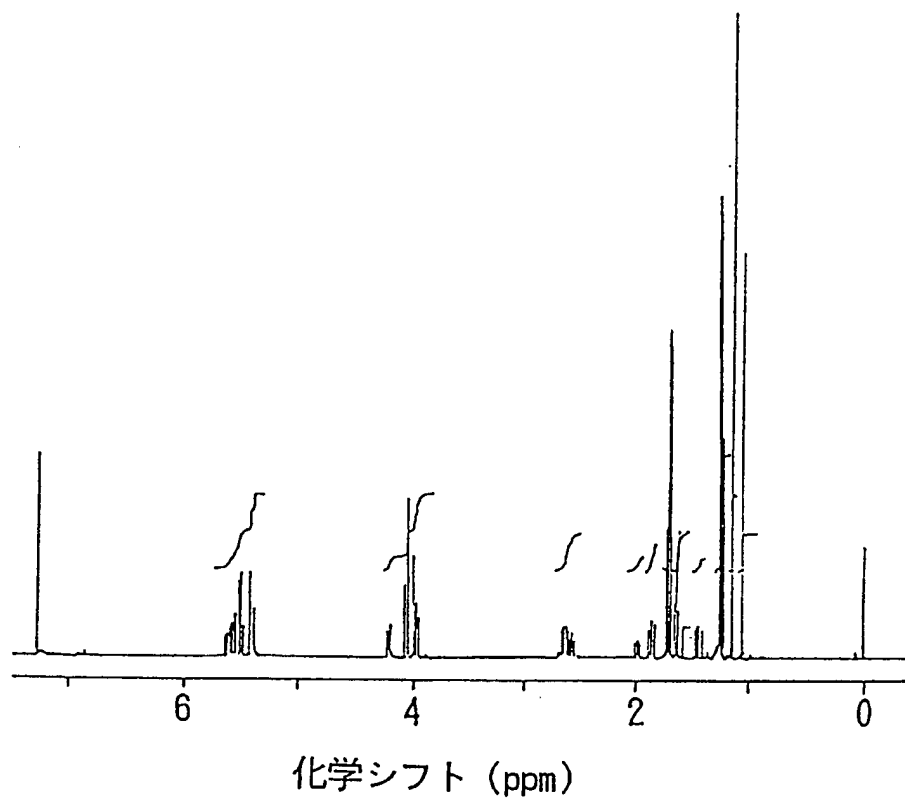


図 2

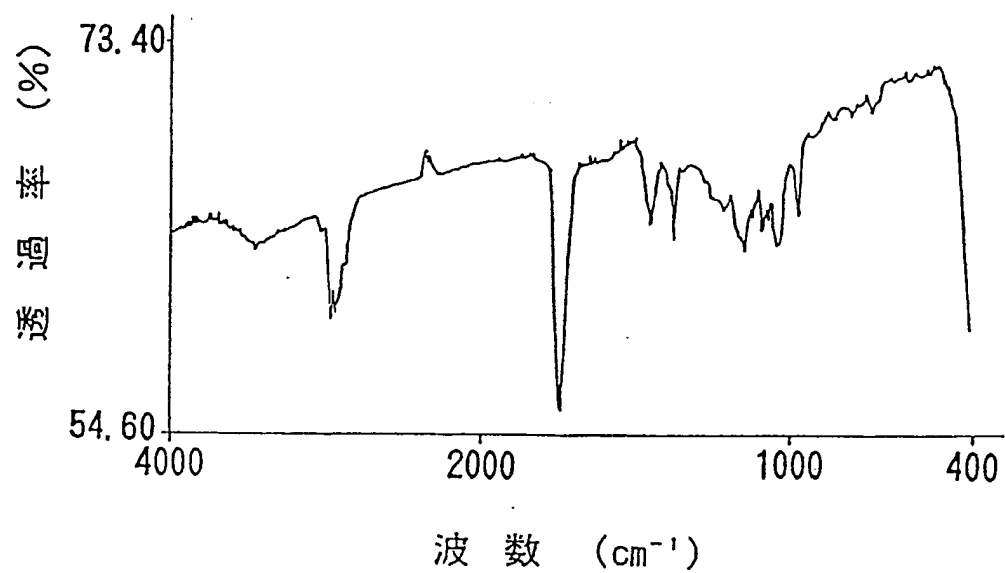


図 3

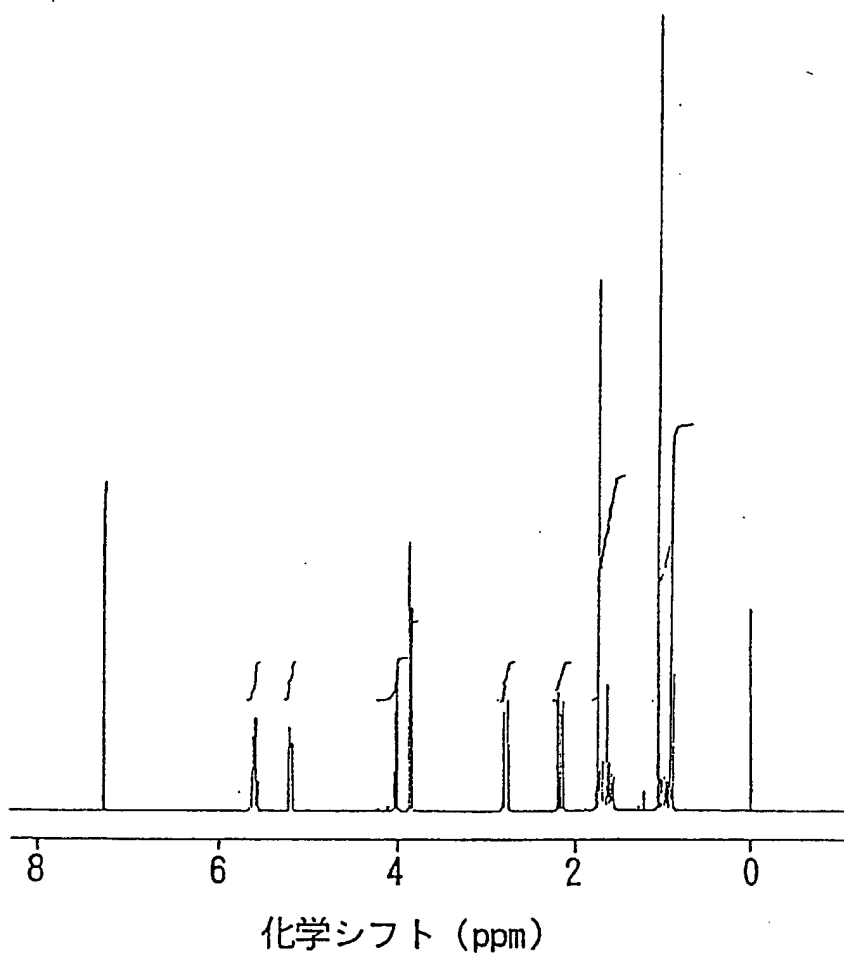


図 4

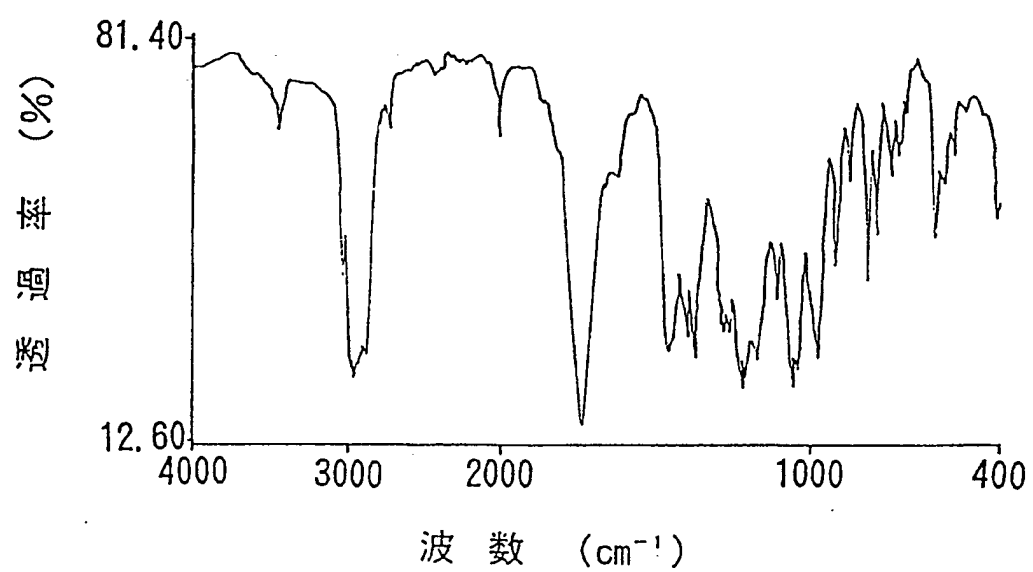


図 5

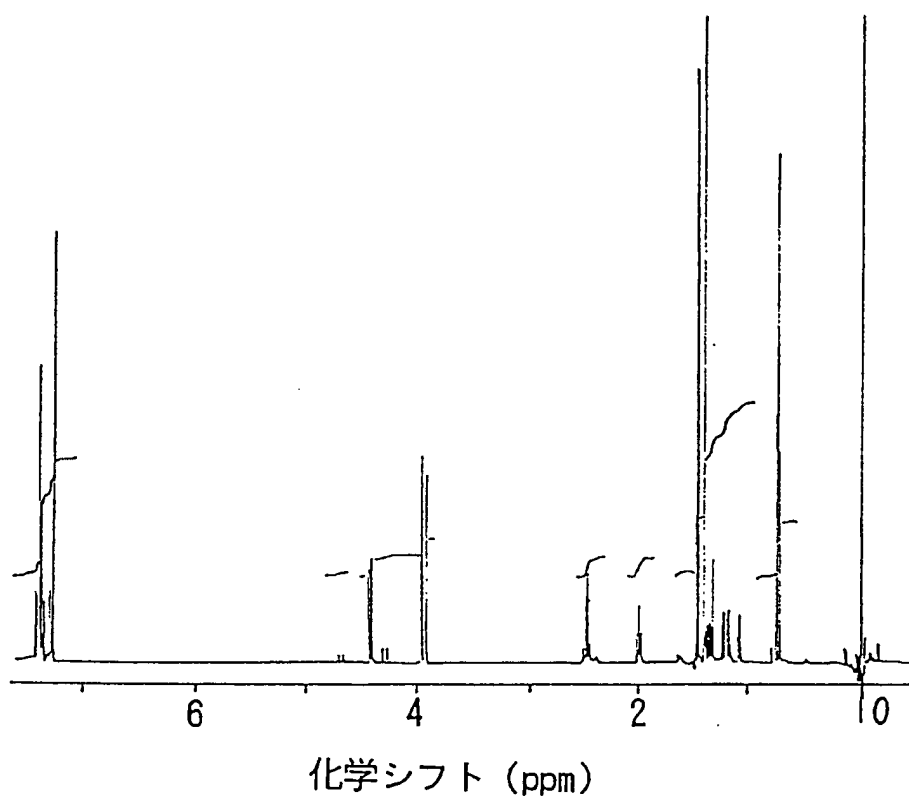


図 6

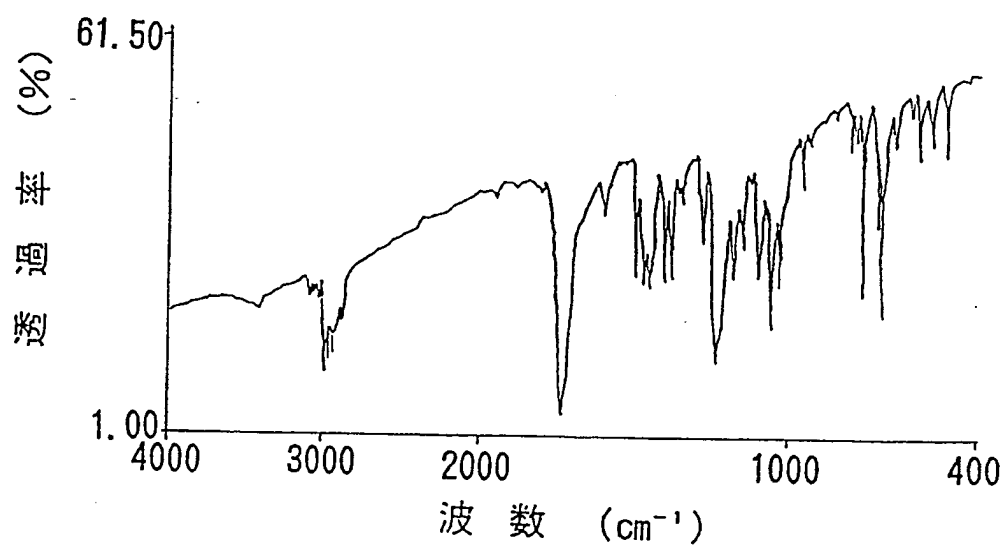
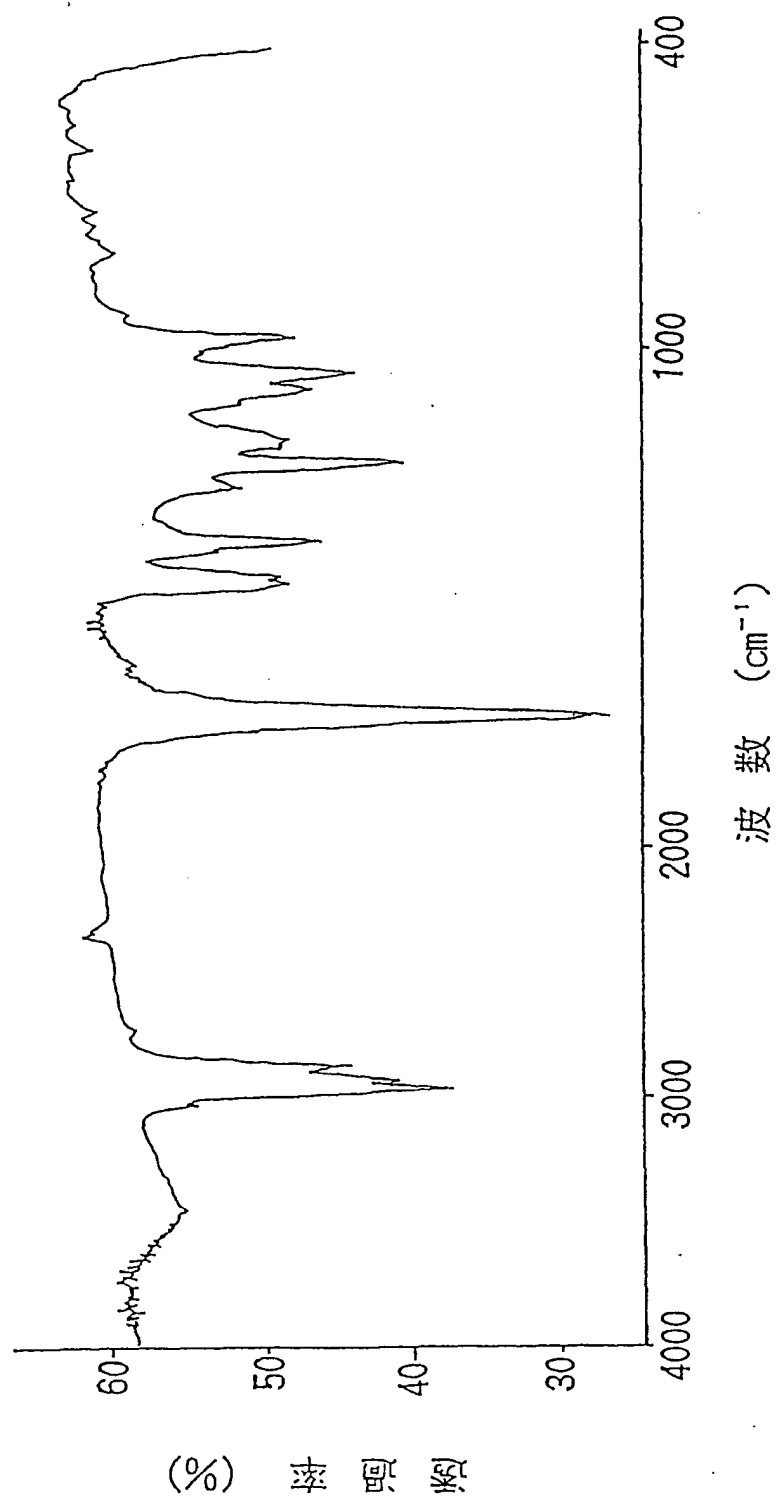


图 7



8

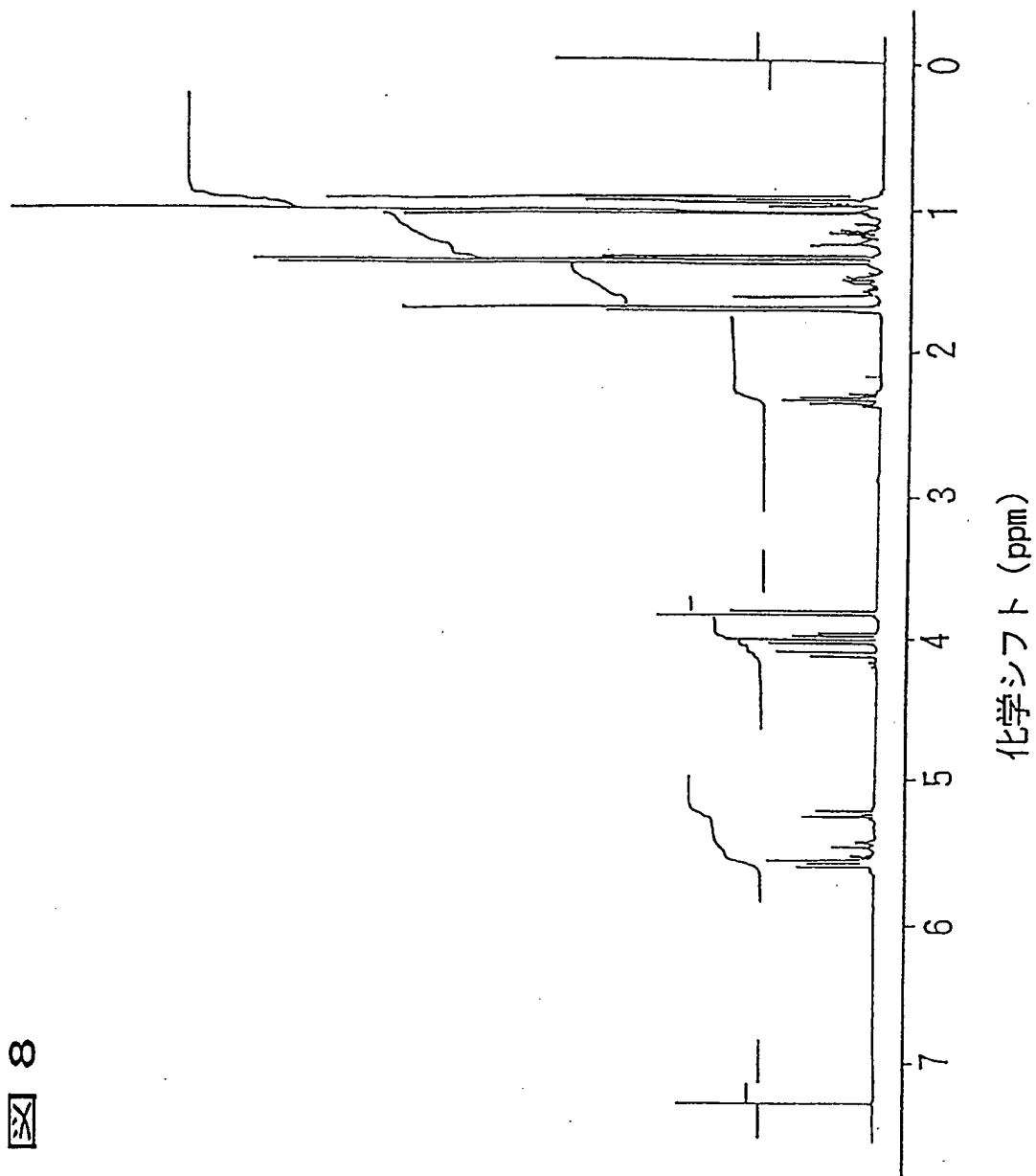


図 9

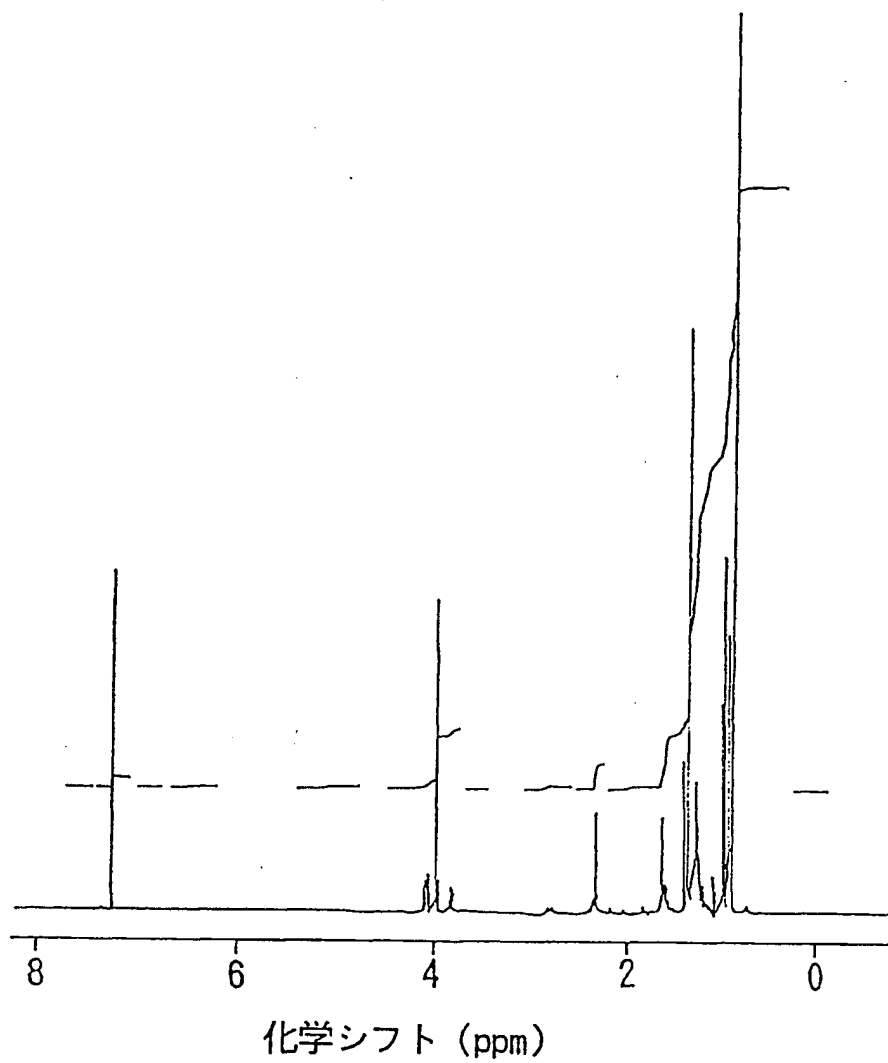
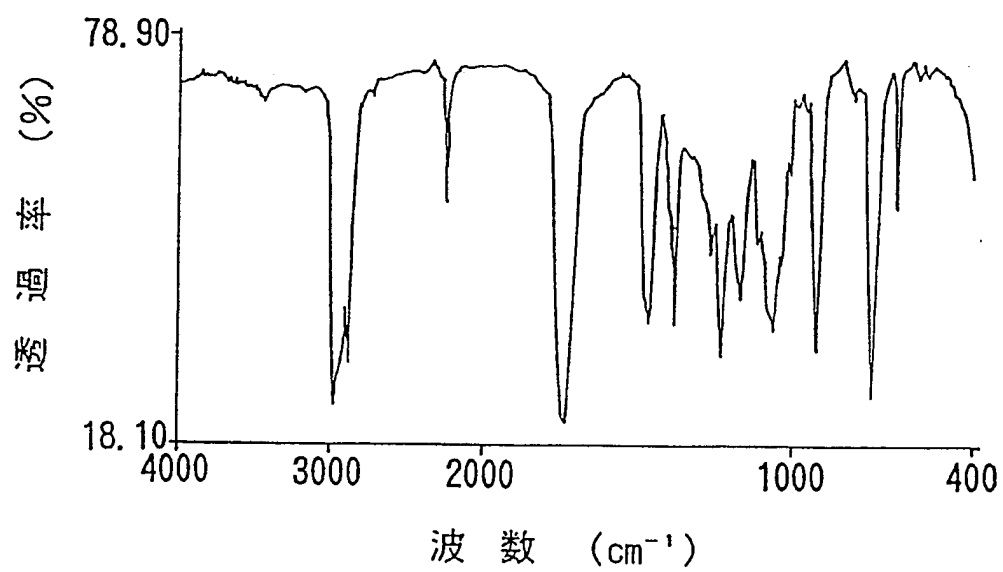


図 10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/12341

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07D309/30, A61K7/46, C11B9/00, A23L1/226, A23L2/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07D309/30, A61K7/46, C11B9/00, A23L1/226, A23L2/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TSUNOI, Shinji et al., New Strategies in Carbonylation Chemistry: The Synthesis of δ -Lactones from Saturated Alcohols and CO, J.Am.Chem.Soc., 1998, Vol.120, pages 8692 to 8701; Full text; particularly, compound 2d	1
X	US 3825572 A (Sun Research and Development Co.), 23 July, 1974 (23.07.74), Full text; particularly, Claims (Family: none)	1
X	IHARA, Masataka et al., Synthesis of Six-Membered Compounds by Environmentally Friendly Cyclization Using Indirect Electrolysis, J.Org.Chem., 1996, Vol.61, pages 677 to 684, Full text; particularly, compounds 51, 52	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
08 December, 2003 (08.12.03)

Date of mailing of the international search report
24 December, 2003 (24.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12341

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 50-101563 A (Nippon Senbai Kosha), 12 August, 1975 (12.08.75), Full text; particularly, Claims (Family: none)	1, 8, 19-23 15-18
Y	GB 2024208 A (Dragoco Gerberding & Co., Gmbh.), 09 January, 1980 (09.01.80), Full text & JP 55-4374 A & DE 2827957 A & FR 2438028 A & US 4318831 A & NL 7904830 A & DD 144358 A	15-18
Y	JP 60-109537 A (T. Hasegawa Co., Ltd.), 15 June, 1985 (15.06.85), Full text (Family: none)	15-18
A	US 4288350 A (Polak's Frutal Works B.V.), 08 September, 1981 (08.09.81), Full text & JP 53-84975 A & DE 2756772 A & FR 2385394 A & FR 2385711 A & GB 1594579 A & GB 1494580 A & US 4288350 A & NL 7714323 A	1-23

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/12341

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C07D309/30, A61K7/46, C11B9/00, A23L1/226, A23L2/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C07D309/30, A61K7/46, C11B9/00, A23L1/226, A23L2/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CAPLUS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	TSUNOI, Shinji et al., New Strategies in Carbonylation Chemistry: The Synthesis of δ -Lactones from Saturated Alcohols and CO, J. Am. Chem. Soc., 1998, Vol. 120, pp. 8692-8701, 全文、特に、化合物2d	1
X	US 3825572 A (Sun Research and Development Co.) 1974. 07. 23, 全文、特に、Claims (ファミリーなし)	1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
08.12.03

国際調査報告の発送日
24.12.03

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
新 留 奈 子

4 P 2939

電話番号 03-3581-1101 内線 3490

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	IHARA, Masataka et al., Synthesis of Six-Membered Compounds by Environmentally Friendly Cyclization Using Indirect Electrolysis, J. Org. Chem., 1996, Vol. 61, pp. 677-684, 全文、特に、化合物51, 52	1
X Y	JP 50-101563 A (日本専売公社) 1975. 08. 12, 全文、特に、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 8, 19-23 15-18
Y	GB 2024208 A (Dragoco Gerberding & Co. Gmbh) 1980. 01. 09, 全文 & JP 55-4374 A & DE 2827957 A & FR 2438028 A & US 4318831 A & NL 7904830 A & DD 144358 A	15-18
Y	JP 60-109537 A (長谷川香料株式会社) 1985. 06. 15, 全文 (ファミリーなし)	15-18
A	US 4288350 A (Polak's Frutal Works B. V.) 1981. 09. 08, 全文 & JP 53-84975 A & DE 2756772 A & FR 2385394 A & FR 2385711 A & GB 1594579 A & GB 1494580 A & US 4288350 A & NL 7714323 A	1-23